

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/076060 A1

(51) 国際特許分類: G02F 1/1339

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001722

(22) 国際出願日: 2005年2月4日 (04.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-034132	2004年2月10日 (10.02.2004)	JP
特願2004-034133	2004年2月10日 (10.02.2004)	JP
特願2004-267487	2004年9月14日 (14.09.2004)	JP
特願2004-267488	2004年9月14日 (14.09.2004)	JP
特願2004-274263	2004年9月21日 (21.09.2004)	JP
特願2004-274264	2004年9月21日 (21.09.2004)	JP
特願2004-274265	2004年9月21日 (21.09.2004)	JP
特願2004-274266	2004年9月21日 (21.09.2004)	JP
特願2004-278486	2004年9月24日 (24.09.2004)	JP
特願 2004-374300	2004年12月24日 (24.12.2004)	JP
特願 2004-377658	2004年12月27日 (27.12.2004)	JP
特願2005-000816	2005年1月5日 (05.01.2005)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 末▲崎▼穰 (SUEZAKI, Minoru) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 西村善雄 (NISHIMURA, Yoshio) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 清水達彦 (SHIMIZU, Tatsuhiko) [JP/JP];

〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 小林さやか (KOBAYASHI, Sayaka) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋徹 (TAKAHASHI, Toru) [JP/JP]; 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COLUMN SPACER, LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND CURABLE RESIN COMPOSITION FOR COLUMN SPACER

(54) 発明の名称: カラムスペーサ、液晶表示素子及びカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: A column spacer for maintaining the interstice between two glass substrates at a constant value in a liquid crystal display element, which exhibits an elastic coefficient at a 15 % compression at 25°C of 0.2 to 1.0 GPa; a liquid crystal display element using said column spacer; and a curable resin composition for a column spacer which can be used for manufacturing said column spacer. The column spacer, when used as a spacer for maintaining the interstice between two glass substrates at a constant value in a liquid crystal display element, can provide a liquid crystal display being free from the occurrence of inconsistencies in coloring or the foaming at a low temperature, caused by the failure due to gravity, and being excellent in durability.

(57) 要約: 本発明は、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサとして用いたときに、重力不良による色ムラや低温発泡等が発生することがなく、耐久性に優れた液晶表示素子とすることができるカラムスペーサ、該カラムスペーサを用いた液晶表示素子、及び、該カラムスペーサを製造することができるカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明は、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのカラムスペーサであって、25°Cにおける15%圧縮時の弾性係数が0.2~1.0 GPaであるカラムスペーサである。

WO 2005/076060 A1

## 明 細 書

カラムスペーサ、液晶表示素子及びカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物  
技術分野

- [0001] 本発明は、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサとして用いたときに、重力不良による色ムラや低温発泡等が発生することがなく、耐久性に優れた液晶表示素子とすることができるカラムスペーサ、該カラムスペーサを用いた液晶表示素子、及び、該カラムスペーサを製造することができるカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物に関する。

## 背景技術

- [0002] 一般に、液晶表示素子は、2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサを具備し、これらの他に透明電極や偏光板及び液晶物質を配向させる配向層等から構成されている。現在スペーサとしては、主に粒子径が数 $\mu\text{m}$ 程度の微粒子スペーサが用いられている。しかし、従来の液晶表示素子の製造方法では、ガラス基板上に微粒子スペーサをランダムに散布していたことから、画素部内に微粒子スペーサが配置されてしまうことがあった。画素部内に微粒子スペーサがあると、スペーサ周辺の液晶配向の乱れから光が漏れて画像のコントラストが低下したりする等、画像品質を低下させることがあるという問題がある。これに対して、微粒子スペーサが画素部に配置されないような微粒子スペーサの配置方法が種々検討されているが、いずれも操作が煩雑であり実用性に乏しいものであった。
- [0003] また、近年、液晶表示素子の生産性を上げるために、ワンドロップフィル法(One Drop Fill Technology: ODF法)が提案されている。この方法は、ガラス基板の液晶封入面上に、所定量の液晶を滴下し、もう一方の液晶パネル用基板を真空下で所定のセルギャップを維持できる状態で対峙させ、貼り合わせることで液晶表示素子を製造する方法である。この方法によれば、従来の方法に比べて液晶表示素子が大面積化し、セルギャップが狭小化しても、液晶の封入が容易であることから、今後はODF法が液晶表示素子の製造方法の主流になると考えられる。
- しかし、ODF法において微粒子スペーサを用いると、液晶の滴下時、又は、対向基

板の貼り合わせ時に散布した微粒子スペーサが液晶の流動とともに流されて、基板上における微粒子スペーサの分布が不均一となる問題が生じる。微粒子スペーサの分布が不均一になると、液晶セルのセルギャップにバラツキが生じ、液晶表示に色ムラが発生してしまうという問題があった。

- [0004] これに対して、従来の微粒子スペーサに代って、液晶基板上にフォトリソグラフの手法によってセルギャップを均一保持するための凸型パターンを形成したカラムスペーサが提案され、実用化されるようになってきている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等)。カラムスペーサを用いれば、画素部内にスペーサが配置されてしまう問題や、ODF法においてスペーサムラが生じてしまう問題を解決することができる。
- [0005] しかしながら、カラムスペーサを用いてODF法により製造した大型液晶表示素子においては、表示装置の使用中に液晶セル内の液晶が下方へ流動することにより、表示パネルの上半面と下半面において色ムラが生じる「重力不良」と呼ばれる欠陥が発生することがあり、大きな問題となっていた。
- [0006] このような「重力不良」を解消するためには、バックライトより発生する熱によって液晶セル内の液晶が膨張してセルギャップを押し広げる際に、いったん圧縮されていたカラムスペーサを圧縮変形からの弾性回復によりセルギャップの変化に追従できるようにし、基板とカラムスペーサとの間に隙間が生じないようにすれば解決可能であると考えられる。しかし、従来の方法では、カラムスペーサに高い変形回復力を持たせるためには、カラムスペーサを形成する樹脂を高度に架橋し圧縮時に塑性変形を起こりにくくする必要があるところ、このような高度な架橋構造を有する樹脂は一般的に圧縮弾性率が高く、硬くなってしまう傾向にある。このような硬い樹脂によりカラムスペーサを形成した場合には、カラムスペーサを圧縮変形させる課程において、大きな圧力が必要であり、得られた液晶表示素子においては、圧縮されたカラムスペーサによる液晶セルを押し広げようとする大きな力を内包することになる。このようなカラムスペーサが液晶セルを押し広げようとする力が大きい場合、低温時に液晶セル内の液晶の体積収縮が起こると液晶セル内の内圧が急激に低下して気泡が発生する「低温発泡」という現象を生じてしまうという問題があった。

特許文献1: 特開平11-133600号公報

特許文献2:特開2001-91954号公報

特許文献3:特開2001-106765号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサとして用いたときに、重力不良による色ムラや低温発泡等が発生することがなく、耐久性に優れた液晶表示素子とすることができるカラムスペーサ、該カラムスペーサを用いた液晶表示素子、及び、該カラムスペーサを製造することができるカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、液晶表示素子において、2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのカラムスペーサであって、25℃における15%圧縮時の弾性係数が0.2ー1.0GPaであるカラムスペーサである。

本発明は、液晶表示素子において、2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのカラムスペーサであって、25ー100℃の温度範囲における線膨張係数が $1 \times 10^{-4}$ ー $5 \times 10^{-4}$ /℃であるカラムスペーサである。

以下に本発明を詳述する。

- [0009] 重力不良現象は、バックライトより発生する熱によって液晶セル内の液晶が膨張してセルギャップを押し広げ、その際にカラムスペーサが直接接着していない側の基板がカラムスペーサから浮き上がって離れてしまい、カラムスペーサによって保持されなくなった体積分の液晶が重力によって下方への流動することにより生じるものと考えられる。本発明者らは、鋭意検討の結果、圧縮変形からの高い回復性を有するとともに、柔軟で低弾性率であるカラムスペーサを用い、このカラムスペーサの高さがセルギャップよりも僅かに高くなるように設計した液晶表示素子では、重力不良現象が生じないことを見出した。これは、このように設計された液晶表示素子内においては、基板間のカラムスペーサは常に圧縮状態から弾性により回復しようとする状態にあることから、液晶セル内の液晶が膨張してセルギャップを押し広げようとする場合でも、基板がカラムスペーサから離れて浮き上がってしまうことがないためと考えられる。

- [0010] 本発明のカラムスペーサは、25℃における15%圧縮時の弾性係数の下限が0. 2GPa、上限が1. 0GPaである。0. 2GPa未満であると、軟らかすぎてセルギャップの保持が困難であり、1. 0GPaを超えると、硬すぎて基板貼り合わせ時にカラーフィルタ一層に突入してしまったり、回復に必要な充分な弾性変形が得られなかったりする。好ましい下限は0. 3GPa、好ましい上限は0. 9GPaであり、より好ましい下限は0. 5GPa、より好ましい上限は0. 7GPaである。
- [0011] なお、本明細書において15%圧縮とは、カラムスペーサの高さの変形率が15%となるように圧縮することを意味する。また、弾性係数は、以下の方法により測定したものである。
- 即ち、まず、基板上に形成したカラムスペーサを10mN/sの荷重印加速度で圧縮し、初期高さの85%に相当する高さになるまで圧縮し、この時点での荷重をFとする。次いで、この荷重Fを5秒間保持し、定荷重での変形を与えた後、10mN/秒の荷重印加速度で負荷を取り除き、下記式(2)により弾性係数Eを算出することができる。
- $$E = F / (D \times S) \quad (2)$$
- 式(2)中、Fは荷重(N)を表し、Dはカラムスペーサの高さの変形率を表し、Sはカラムスペーサの断面積(m<sup>2</sup>)を表す。
- [0012] 本発明のカラムスペーサは、60℃において15%圧縮したときの弾性係数の好ましい下限が0. 13GPa、好ましい上限が0. 65GPaである。60℃において15%圧縮したときの弾性係数がこの範囲内であることにより、バックライトより発生する熱等によって液晶セル内が60℃程度になり、液晶が膨張してセルギャップを押し広げようとする力が生じている場合であっても、基板がカラムスペーサから離れて浮き上がってしまうことがなく、重力不良の発生を防止することができる。0. 13GPa未満であると、軟らかすぎてセルギャップの保持が困難であることがあり、0. 65GPaを超えると、硬すぎて回復に必要な充分な弾性変形が得られないことがある。より好ましい下限は0. 2GPa、より好ましい上限は0. 6GPaである。
- [0013] 本発明のカラムスペーサを製造する際には、2枚のガラス基板を合わせて液晶を封入する際の液晶表示素子用シール剤の硬化工程において、必然的に120℃程度の高温で熱圧着される。従って、本発明のカラムスペーサは、120℃にて熱圧着された

ときにも一定の弾性特性を発揮できることが好ましい。

本発明のカラムスペーサは、120℃において15%圧縮したときの弾性係数の好ましい下限が0.1GPa、好ましい上限が0.5GPaである。0.1GPa未満であると、軟らかすぎてセルギャップの保持が困難となることがあり、0.5GPaを超えると、硬すぎて回復に必要な充分な弾性変形が得られないことがある。より好ましい下限は0.12GPa、より好ましい上限は0.36GPaである。

- [0014] 本発明のカラムスペーサは、25℃で15%圧縮する圧縮試験を繰り返し行ったときに、1回目の圧縮時における弾性係数に対する、5回目の圧縮時における弾性係数の変化率が5%以下であることが好ましい。5%を超えると、日常的な液晶表示素子の使用により、カラムスペーサに応力が繰り返し印加された場合に、その弾性係数が大きく変化し、重力不良による色ムラや低温発泡が生じてしまう。より好ましくは4%以下である。

なお、上記弾性係数の変化率は、上記1回目の圧縮時における弾性係数を $E_1$ とし、5回目の圧縮時における弾性係数を $E_5$ としたときに、下記式(3)により算出することができる。

$$\text{変化率}C = \{(E_5 - E_1) / E_1\} \times 100 \quad (3)$$

- [0015] このような本発明のカラムスペーサは、上記5回目の圧縮時の弾性係数 $E_5$ の好ましい下限は0.2GPa、好ましい上限は1.0GPaである。0.2GPa未満であると、軟らかすぎてセルギャップの保持が困難となることがあり、1.0GPaを超えると、硬すぎて基板貼り合わせ時にカラーフィルター層に突入してしまったり、回復に必要な充分な弾性変形が得られなかったりすることがある。より好ましい下限は0.3GPa、より好ましい上限は0.9GPaであり、更に好ましい下限は0.5GPa、更に好ましい上限は0.7GPaである。

- [0016] カラムスペーサは、通常の液晶表示素子の製造時において2枚のガラス基板の間に液晶を封入する際にシール剤を硬化させるために120℃程度の高温で熱圧着される。従って、重力不良や低温発泡を確実に防止するためには、このような高温での熱圧着によっても弾性特性の変化が小さいカラムスペーサを用いることが重要である。本発明のカラムスペーサは、25℃で15%圧縮したときの初期圧縮弾性係数 $E_{25}$ と、1

20℃で15%圧縮した後に25℃で15%圧縮したときの圧縮弾性係数 $E_{120}$ とが、下記式(1)の関係を満たすことが好ましい。

$$\{(E_{120} - E_{25}) / E_{25}\} \times 100 \leq 10 \quad (1)$$

なお、ここで「初期」とは、120℃程度の熱圧着履歴がない状態を意味する。

[0017] 本発明のカラムスペーサは、25℃において15%圧縮変形したときの回復率の好ましい下限が70%である。70%未満であると、得られた液晶表示素子の基板間におけるカラムスペーサが回復しようとする力が弱すぎて、十分な重力不良抑制効果が得られないことがある。回復率の上限については特に限定されない。

[0018] また、本発明のカラムスペーサは、上述のように25℃で15%圧縮する圧縮試験を繰り返し行ったときに、5回目の圧縮時の弾性係数 $E_5$ の回復率の下限が70%であることが好ましい。70%未満であると、得られた液晶表示素子の基板間におけるカラムスペーサが回復しようとする力が弱すぎて、十分な重力不良抑制効果が得られないことがある。回復率の上限については特に限定されない。

[0019] なお、本発明のカラムスペーサの15%圧縮変形したときの回復率は、以下の方法により測定することができる。

即ち、圧縮試験において、基板上に形成したカラムスペーサを10mN/sの荷重印加速度で圧縮し、初期高さ $H_0$ の85%に相当する高さになるまで圧縮する。ここで10mNの荷重を印加した際のカラムスペーサ高さを $H_1$ 、 $H_0$ の85%に相当するカラムスペーサ高さを $H_2$ 、 $H_2$ に達した時点での荷重を $F$ とする。次いで、この荷重 $F$ を5秒間保持し、定荷重での変形を与えた後、10mN/秒の荷重印加速度で負荷を取り除き弾性回復によるカラムスペーサ高さの回復変形を測定する。この間の圧縮変形が最大となった時点のカラムスペーサ高さを $H_3$ とし、カラムスペーサの変形を回復する過程における10mNの荷重印可時のカラムスペーサ高さを $H_4$ とする。回復率は、下記式(4)により算出することができる。

$$\text{回復率} R = (H_4 - H_3) / (H_1 - H_3) \times 100 \quad (4)$$

[0020] 本発明のカラムスペーサの高さをセルギャップより若干高くなるように設計して、ODF法等の従来公知の方法により製造することにより、重力不良による色ムラが生じることのない液晶表示素子が得られる。

本発明のカラムスペーサを用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

- [0021] 液晶表示素子において、2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのカラムスペーサであって、25〜100℃の温度範囲における線膨張係数が $1 \times 10^{-4}$ 〜 $5 \times 10^{-4}$ /℃あるカラムスペーサもまた、本発明の1つである。

- [0022] 本発明者らは、鋭意検討の結果、カラムスペーサの線膨張係数を液晶表示素子に使用する液晶の線膨張係数に近い所定の範囲内となるようにすることで、「重力不良」による色ムラが生じることのない液晶表示素子とすることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

これは、従来、液晶表示素子に使用されていた液晶は、25〜100℃の温度範囲における線膨張係数が $7 \times 10^{-4}$ /℃程度であるのに対し、カラムスペーサは、25〜100℃の温度範囲における線膨張係数が $6 \times 10^{-5}$ /℃程度と小さく、両者の線膨張係数には大きな差があったため、液晶がバックライトより発生する熱によって加熱されて膨張した場合に、カラムスペーサが追従して膨張することができず、その結果、カラムスペーサから基板が浮き上がって「重力不良」が生じていたものと考えられる。これに対して、カラムスペーサの線膨張係数を液晶の線膨張係数に近い所定の範囲内とすることで、バックライトより発生する熱によって液晶が加熱されて膨張した場合に、カラムスペーサが液晶の膨張に追従して膨張するため、カラムスペーサから基板が浮き上がることがなく「重力不良」による色ムラが生じることがないものと考えられる。即ち、本発明のカラムスペーサは、液晶の温度変化に伴う膨張又は収縮に追従して膨張又は収縮するため、液晶表示素子の使用中にカラムスペーサから基板が浮き上がり、これらの間に隙間が形成されることがない。

- [0023] 本発明のカラムスペーサは、25〜100℃の温度範囲における線膨張係数の下限が $1 \times 10^{-4}$ /℃であり、上限が $5 \times 10^{-4}$ /℃である。 $1 \times 10^{-4}$ /℃未満であると、液晶表示素子に使用する液晶の線膨張係数との差が大きくなり、本発明のカラムスペーサが、液晶が加熱又は冷却されることによる膨張又は収縮に対する追従性が不十分になり、重力不良による色ムラが生じてしまう。 $5 \times 10^{-4}$ /℃を超えるのは、樹脂組成物を用いてなるカラムスペーサとしては、非現実的である。好ましい下限は $2 \times 10^{-4}$ /℃、好ましい上限は $4 \times 10^{-4}$ /℃である。



[0024] 本明細書において、上記線膨張係数は、カラムスペーサを25〜100℃の温度範囲内で加熱、冷却した際のカラムスペーサの高さの変化を原子間力顕微鏡により測定することにより求められる、カラムスペーサの高さ方向における線膨張係数である。具体的には、例えば、厚さ0.7mmのITO付きガラス基板のITO面上に、20  $\mu$ m角の開口を有するマスクを使用して、高さ約4  $\mu$ mのカラムスペーサを形成し、加熱・冷却が可能なステージ上で基板の表面温度を25〜100℃に制御しながら原子間力顕微鏡により、基板面とカラムスペーサの上面との段差を測定することで得られる。昇温過程において、基板の表面温度が25℃、40℃、60℃、80℃及び100℃の各温度でのカラムスペーサの高さを測定し、更に、降温過程において、基板の表面温度が80℃、60℃、40℃及び25℃の各温度でのカラムスペーサの高さを再び測定し、全測定点の近似直線の温度に対する傾きからカラムスペーサの高さ方向における線膨張係数を求めた。

また、本発明のカラムスペーサの線膨張係数の温度範囲を25〜100℃としたのは、液晶表示素子を日常的に使用する際の温度範囲、即ち、常温からバックライトからの熱によって加熱される場合を考慮したものである。

[0025] 本発明のカラムスペーサの高さをセルギャップより若干高くなるように設計して、ODF法等の従来公知の方法により製造することにより、重力不良による色ムラが生じることのない液晶表示素子が得られる。即ち、このような液晶表示素子においては、使用時にバックライトによる発生する熱によって液晶が加熱されて膨張した場合であっても、カラムスペーサが追隨して膨張することができることから、重力不良の発生を効果的に抑制することができる。

本発明のカラムスペーサを用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

[0026] このような弾性特性を有する本発明のカラムスペーサを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)、2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)、及び、光反応開始剤を含有するカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いることにより製造することができる。

このようなカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物もまた、本発明の1つである。

[0027] 上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)としては特に限定され

ず、例えば、カルボキシル基含有単官能不飽和化合物と不飽和2重結合を有する単官能化合物とを共重合した共重合体等のアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物が挙げられる。

[0028] 上記カルボキシル基含有単官能不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

上記不飽和2重結合を有する単官能化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体が挙げられる。

[0029] また、上記アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物は、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド、ナフチルマレイミド、o-クロロフェニルマレイミド等の芳香族置換マレイミド；メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、イソプロピルマレイミド等のアルキル置換マレイミド等からなる成分を含有してもよい。

[0030] 更に、上記アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物は、現像時の溶解性を制御する等の目的で水酸基を有する単官能不飽和化合物を含有してもよい。水酸基を有する単官能不飽和化合物としては特に限定されず、例えば、分子内に水酸基を1つ有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。

[0031] 上記アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物において、カルボキシル基含有単官能不飽和化合物に起因する成分の比の好ましい下限は10重量%、好ましい

上限は40重量%である。10重量%未満であると、アルカリ可溶性を付与することが困難であり、40重量%を超えると、現像時の膨潤が著しくパターン形成が困難となることがある。より好ましい下限は15重量%、より好ましい上限は30重量%である。

- [0032] 上記カルボキシル基含有単官能不飽和化合物と不飽和2重結合を有する単官能化合物とを共重合する方法としては特に限定されず、例えば、ラジカル重合開始剤及び必要に応じて分子量調節剤を用いて、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合等の従来公知の方法により重合する方法が挙げられる。なかでも、溶液重合が好適である。
- [0033] 溶液重合法により上記アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物を製造する場合の溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリコール等の脂肪族アルコール類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性を有する有機溶剤等を用いることができる。また、懸濁重合、分散重合、乳化重合等の非水系の分散重合により上記共重合体を製造する場合の媒体としては、例えば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の液状の炭化水素や、その他の非極性の有機溶剤等を用いることができる。
- [0034] 上記アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物を製造する場合に用いるラジカル重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化物、アゾ開始剤等の従来公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。また、上記分子量調節剤としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、メルカプタン系の連鎖移動剤等を用いることができる。
- [0035] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)としては、なかでも、側鎖に(メタ)アクリル基とカルボキシル基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体(A1)が好適である。

本発明者らは、鋭意検討の結果、一般にレジスト用に用いられている硬化性樹脂組

成物において、アルカリ可溶性樹脂として側鎖に(メタ)アクリル基とカルボキシ基とを有する所定構造のアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体を選択した場合には、圧縮変形からの高い回復性を有するとともに、柔軟で低弾性率であるカラムスペーサが得られることを見出した。このようなカラムスペーサによれば加熱時の液晶の膨張による「重力不良」と、低温時の液晶の収縮による「低温発泡」とを同時に抑制可能である。

側鎖に(メタ)アクリル基とカルボキシ基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体(A1)を選択した場合により高い圧縮変形からの回復性が得られる理由としては、アルカリ可溶性樹脂の側鎖のアクリル基が反応することでアルカリ可溶性樹脂も架橋構造の中に取り込まれ、より塑性変形が抑制されるためであると考えられる。

[0036] 上記アルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体(A1)としては、例えば、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して上記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合している及び／又は上記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している重合体(A1-1)が好適である。

[0037] 上記重合体(A1-1)は、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を当量比(NCO/OH)が1.0以上となるように調節することによって、ラジカル重合性基の側鎖を上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物中に高い比率で導入することが可能となり、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の感度を向上させることができる。また、酸性官能基を有する構成単位の含有量を適宜の割合に調節できるので、アルカリ可溶性(現像性)を自由に調節できる。

[0038] 上記重合体(A1-1)において、イソシアネート基の当量比(NCO/OH)を1.0以上に調節するとともに、水酸基を有する構成単位の含有割合を、仕込み量で14モル%以上とすることが好ましい。イソシアネート基の上記当量比(NCO/OH)を1.0以上に調節することによりイソシアネート基の導入率を高められ、同時に、水酸基を有する構成単位の仕込み量を14モル%以上とすることにより、イソシアネート基が反応する部分が増えるので、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)にラジカル重合性基の側鎖を非常に多量に導入することが可能となり、特に高い感度が得

られる。

[0039] 上記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量の好ましい上限は、イソシアネート基の当量比(NCO/OH)が2.0である。上記当量比(NCO/OH)が2.0を超えると、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物中に未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が多量に残ってしまい、上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)の物性を低下させる。

[0040] 上記酸性官能基を有する構成単位は、アルカリ現像性に寄与する成分であり、その含有割合としては特に限定されず、反応性官能を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)に要求されるアルカリ可溶性の程度により適宜調整される。上記酸性官能基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と酸性官能基とを有する化合物が挙げられる。

上記酸性官能基としては特に限定されず、通常はカルボキシル基であるが、アルカリ現像性に寄与できる成分であればカルボキシル基以外であってもよい。

[0041] なかでも、上記酸性官能基を有する構成単位としては、下記化学式(5)で表される構成単位が好ましい。

[0042] [化1]



[0043] 上記化学式(5)及び後述する他の式に含まれるRは、水素又は炭素数1～5のアルキル基を示す。

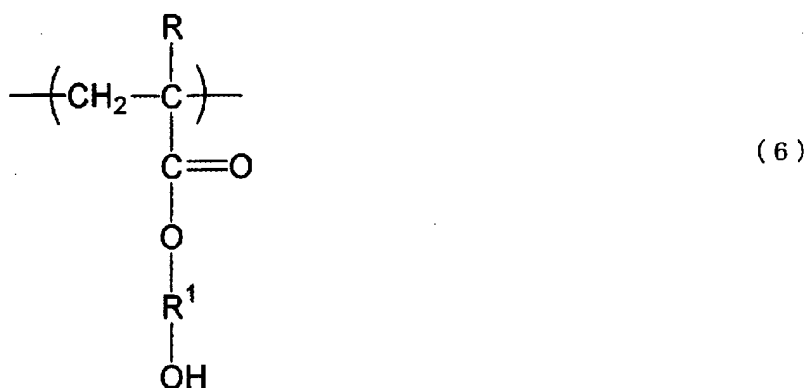
上記アルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。

[0044] 上記化学式(5)の構成単位を導入するために使用される単量体としては特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1

ーペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が挙げられる。

[0045] 上記水酸基を有する構成単位としては特に限定されないが、下記化学式(6)で表される構成単位が好ましい。

[0046] [化2]



[0047] 上記化学式(6)中、Rは上記化学式(5)のRと同じであり、R<sup>1</sup>は、炭素数2〜4のアルキレン基を示す。上記R<sup>1</sup>としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

[0048] また、上記化学式(6)の構成単位を導入するために使用される単量体としては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。

[0049] 上記重合体(A1-1)の主鎖は、酸性官能基を有する化学式(5)等の構成単位と、水酸基を有する化学式(6)等の構成単位とを必須の共重合成分として含有するが、他の共重合成分を含んでいてもよい。例えば、上記重合体の主鎖には、芳香族炭素環を有する構成単位及び／又はエステル基を有する構成単位が含有されていてもよい。

[0050] 上記芳香族炭素環を有する構成単位としては特に限定されず、例えば、下記化学式(7)で表される構成単位が好ましい。

[0051] [化3]

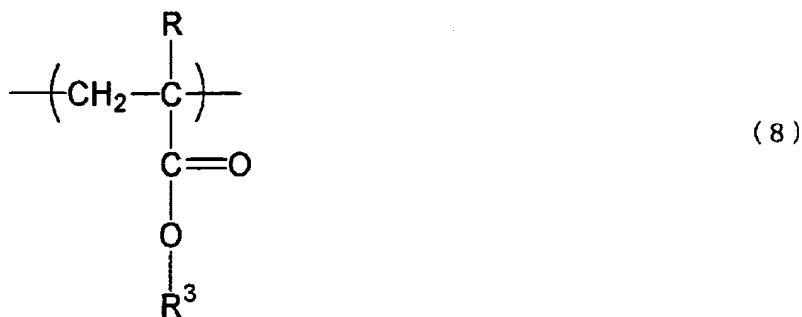


[0052] 上記化学式(7)中、Rは、上記化学式(5)のRと同じであり、R<sup>2</sup>は芳香族炭素環を示す。このようなR<sup>2</sup>としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0053] 上記化学式(7)の構成単位を導入するために使用される単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、α-メチルスチレン等が挙げられ、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等で置換されていてもよい。

[0054] 上記エステル基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては特に限定されず、例えば、二重結合含有基とエステル基とを有する化合物が挙げられ、下記化学式(8)で表される構成単位が好ましい。

[0055] [化4]



[0056] 上記化学式(8)中、Rは、上記化学式(5)のRと同じであり、R<sup>3</sup>はアルキル基又はアラルキル基を示す。このようなR<sup>3</sup>としては、例えば、炭素数1〜12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。

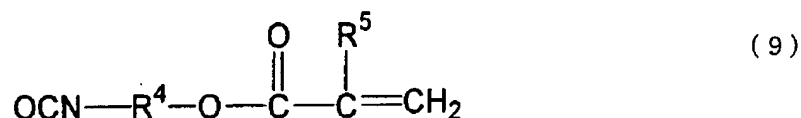
[0057] 上記化学式(8)の構成単位を導入するために使用される単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブ

チル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル等の(メタ)アクリル酸のエステル類が挙げられる。

[0058] 上記の各構成単位から構成される主鎖には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して上記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合している及び／又は上記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、ラジカル重合性基の側鎖が形成されている。

[0059] 上記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、下記化学式(9)に示す(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが好適である。

[0060] [化5]



[0061] 上記化学式(9)中、 $\text{R}^4$ はアルキレン基、 $\text{R}^5$ は水素又はメチルを示す。また、化学式(9)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでも、(メタ)アクリロイル基が炭素数2-6のアルキレン基を介してイソシアネート基(-NCO)と結合したものが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が挙げられる。また、上記2-メタクリロイルエチルイソシアネートの市販品としては、例えば、昭和電工社製「カレンズMOI」等が挙げられる。

[0062] このような構成単位からなる上記重合体は、少なくとも酸性官能基を有する化学式(5)等の構成単位と、水酸基を有する化学式(6)等の構成単位からなり、更に必要に応じて、芳香族炭素環を有する化学式(7)等の構成単位、エステル基を有する化学式(8)等の構成単位、又は、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体(原料重合体)を製造し、次いでラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させることで得ることができる。

[0063] 上記原料重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基



等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も用いることができる。

- [0064] 上記原料重合体を製造するために用いられる重合開始剤としては、従来公知のラジカル重合開始剤を用いることができ、具体例的に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のニトリル系アゾ化合物(ニトリル系アゾ系重合開始剤)；ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等の非ニトリル系アゾ化合物(非ニトリル系アゾ系重合開始剤)；*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*tert*-ブチルペルオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、サクシニクペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1'-ビス-(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物(パーオキシド系重合開始剤)；及び過酸化水素等が挙げられる。上記ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせるとレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

- [0065] 上記原料重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができる。上記分子量調節剤としては、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

。

[0066] 上記原料重合体は、ランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってよい

。

ランダム共重合体を製造する場合には、例えば、上記化学式(5)～(8)に示した各単量体、及び、触媒からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80～110℃の温度条件で2～5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

[0067] 上記化学式(5)～(8)の構成単位を有する原料重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」又は「Mw」という。)の好ましい下限は1万、好ましい上限は100万であり、酸価の好ましい下限は5mgKOH/g、好ましい上限は400mgKOH/gであり、水酸基価の好ましい下限は5mgKOH/g、好ましい上限は400mgKOH/gである。

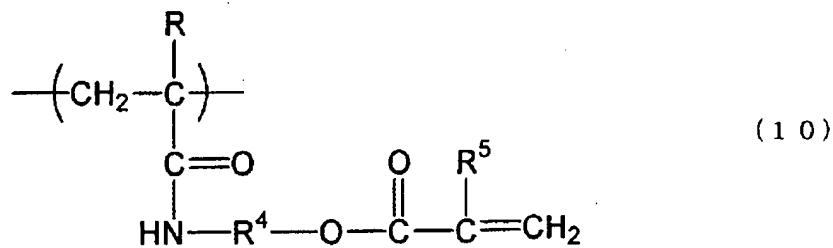
[0068] 上記原料重合体とラジカル重合性基含有イソシアネート化合物との反応は、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中に、全量を一度に投入してから一定時間反応を続けるか、又は、少しずつ滴下することにより行うことができる。

上記触媒としては特に限定されず、例えば、ラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2,3-ジ-tert-ブチルp-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

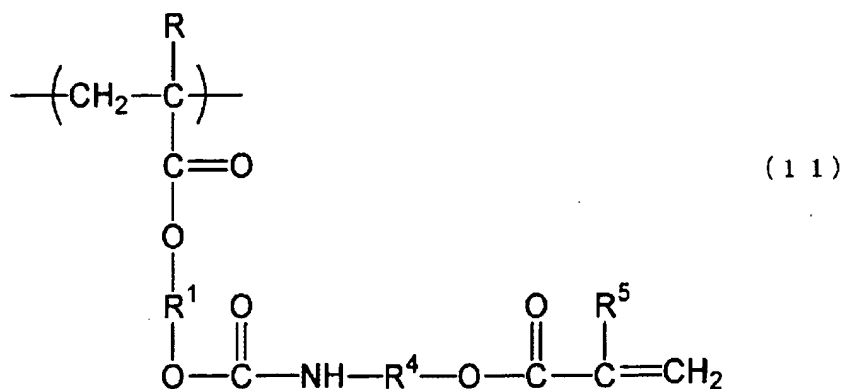
[0069] 上記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、上記原料重合体における酸性官能基に対してイソシアネートを介してアミド結合する。例えば、上記化学式(5)の構成単位とは、その一部が炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、下記化学式(10)で表されるような構成単位を形成する。

一方、上記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、原料重合体における水酸基に対しては、イソシアネートを介してウレタン結合する。例えば、上記化学式(6)の構成単位とは、付加反応してウレタン結合により結合し、下記化学式(11)の構成単位で表されるような構成単位を形成する。

[0070] [化6]



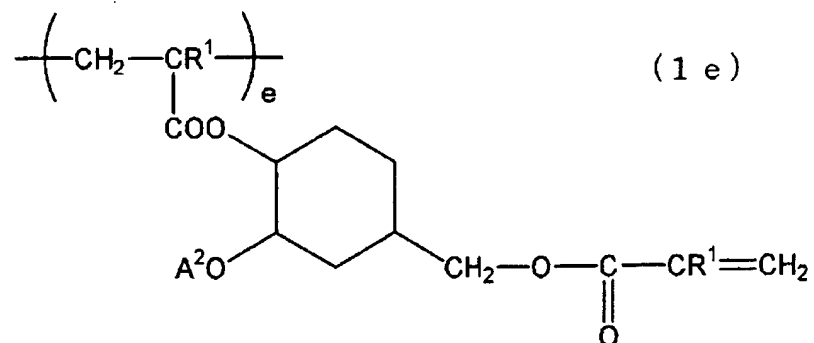
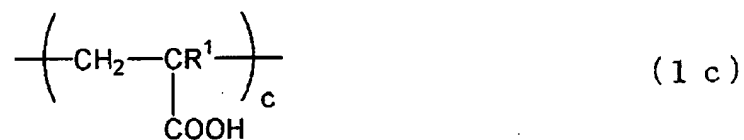
[0071] [化7]



[0072] このようにして得られる重合体は、酸性官能基を有する化学式(5)等の構成単位と、水酸基を有する化学式(6)等の構成単位と、酸性官能基を有する構成単位にラジカル重合性基が導入された化学式(10)等の構成単位と、水酸基を有する化学式(6)の構成単位にラジカル重合性基が導入された化学式(11)等の構成単位とが、任意の順序に連結した分子構造を有している。

[0073] 上記アルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体(A1)としては、下記式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)及び(1e)で表される構造単位からなる共重合体(A1-2)も好適である。

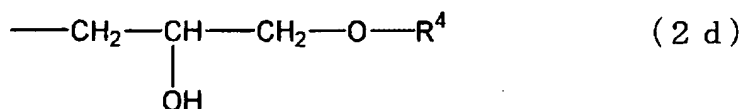
[0074] [化8]



[0075] 式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)及び(1e)中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、水素、下記式(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)を表し、A<sup>1</sup>又はA<sup>2</sup>のいずれか一方が水素である場合、他方は下記式

(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)のいずれかである。 $R^1$ は、水素及び／又はメチル基を表し、 $R^2$ は、アルキル基、フェニル基、アルキル基若しくはアルコキシ基を含むフェニル基、ヒドロキシアルキル基又は脂環式炭化水素を表し、 $R^3$ は、ニトリル基又はフェニル基を表し、 $R^4$ は、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はラジカル重合性基含有脂肪族炭化水素を表す。また、a、b、c、d、eは、各成分のモル比率(%)を表し、 $a+b+c+d+e=100$ とするとき、a、b及びdは0-90、cは5-50、eは5-60である。

[0076] [化9]



[0077] このような共重合体(A1-2)を含有することにより、本発明のカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を硬化してなるカラムスぺーサは、圧縮変形からの高い回復性と、柔軟で低弾性率であることとを両立させることができる。また、上記共重合体(A-1-2)は、セグメントの極性が低いため組成物中での相溶性に優れる。これにより、カラムスぺーサの製造時の現像処理において現像ムラ等の不具合が生じることもない。

[0078] なかでも、柔軟性の高いウレタン結合を構造中に有するため高い架橋性を保ったまま柔軟性が付与できる、ウレタン結合が適度な極性を有するため組成物中での相溶性に優れる等の理由から、上記共重合体(A1-2)中の $A^1$ 及び／又は $A^2$ は、上記式(2b)で表されることが好ましい。

- [0079] また、ウレタン結合によって結合している構造単位中にラジカル重合性基を有する場合、より高い架橋と柔軟性とを同時に付与することが可能であり、また、ラジカル重合性基が他成分と光架橋することから相溶性が更に向上する等の理由から、上記共重合体(A1-2)中の $A^1$ 及び/又は $A^2$ は、上記式(2b)で表され、かつ、上記式(2b)中の $R^4$ は、ラジカル重合性基含有脂肪族炭化水素であることが好ましい。
- [0080] また、水酸基を有することでアルカリ現像性や基材との密着性に優れる、高極性の水酸基と低極性の $R^4$ を両有することで他成分との相溶性を発現することができる等の理由から、上記共重合体(A1-2)中の $A^1$ 及び $A^2$ は、上記式(2c)又は(2d)で表されることが好ましい。
- [0081] 上記共重合体(A1-2)の重量平均分子量としては特に限定されないが、好ましい下限は3000、好ましい上限は10万である。3000未満であると、カラムスペースの現像性が低下することがあり、10万以上であると解像度が低下することがある。より好ましい下限は5000、より好ましい上限は5万である。
- [0082] 上記共重合体(A1-2)の製造方法としては特に限定されないが、例えば、側鎖にカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を開環付加重合させてカルボキシル基の一部を変性し、更に、変性により生じた水酸基及び/又は残存しているカルボキシル基の一部にイソシアネート化合物、エポキシ化合物、ラクトン化合物、アルコール化合物等を反応させる方法が挙げられる。
- [0083] また、具体的には、例えば、サイクロマーP(ダイセル化学社製)等が市販されており、更に、サイクロマーP中に含有される水酸基及びカルボキシル基の一部にイソシアネート化合物、エポキシ化合物、ラクトン化合物、アルコール化合物等を反応させることによって上記共重合体(A1-2)を得ることもできる。
- [0084] 上記側鎖にカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体の製造方法としては特に限定されず、例えば、カルボキシル基含有単官能不飽和化合物と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とをラジカル重合開始剤及び必要に応じて分子量調整剤を用いて塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合等の従来公知の方法により共重合する方法が挙げられる。

- [0085] 上記脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては特に限定されないが、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が好適に用いられる。
- [0086] 上記イソシアネート化合物としては特に限定されないが、例えば、炭素数が2〜18のアルキルイソシアネート、重合性基含有イソシアネートが好適に用いられる。  
炭素数が19以上のアルキルイソシアネートは、極性が低下するため、側鎖にカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体との相溶性が得られず、反応が円滑に進まないことがある。  
上記重合性基含有イソシアネートを用いると、光硬化時の感度の上昇や、耐熱性、耐薬品性、タックフリー性等の様々な物性の更なる向上が実現される。  
上記重合性基含有イソシアネートとしては特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリロイル基が炭素数2〜6のアルキレン基を介してイソシアネート基と結合したものを使用することが好ましい。具体的には、例えば、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、2-アクリロイルエチルイソシアネート等が挙げられ、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、及び、2-アクリロイルエチルイソシアネートは、それぞれ、カレンズMOI、及び、カレンズAOI(いずれも昭和電工社製)として市販されている。
- [0087] 上記変性により生じた側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体に上記イソシアネート化合物を反応させる方法としては特に限定されず、少量の触媒存在下、上記イソシアネート化合物を、上記変性により生じた側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体の溶液中に滴下又は混合する方法が挙げられる。  
この際に用いられる触媒としては特に限定されず、例えば、ラウリン酸、ジブチル錫等が挙げられる。
- [0088] また、必要に応じて、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカタコール、2, 3-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の重合禁止剤を用いてもよい。
- [0089] また、増粘等を抑制する目的で、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール等のアルコール

ルによる処理を行ってもよい。

[0090] 上記製造方法に従い、上記変性により生じた側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体にイソシアネート化合物を反応させた場合には、式(2b)に示される構造単位が形成される。

[0091] 上記エポキシ樹脂化合物としては特に限定されず、例えば、炭素数2〜18のアルキルエポキシ化合物、炭素数が2〜18のアルコキシエポキシ化合物や重合性基含有エポキシ化合物が挙げられる。エポキシ化合物の炭素数が19以上である場合には、極性が低下するため、側鎖にカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体との相溶性が得られず、反応が円滑に進まないことがある。

上記重合性基含有エポキシ化合物を用いると、光硬化時の感度の上昇や、耐熱性、耐薬品性、タックフリー性等の様々な物性の更なる向上が実現される。

上記重合性基含有エポキシ化合物としては特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリロイル基が炭素数2〜6のアルキレン基を介してエポキシ基と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられる。

[0092] 上記変性により生じた側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体に上記エポキシ化合物を反応させる方法としては特に限定されず、少量の触媒存在下、上記エポキシ化合物を、上記変性により生じた側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体の溶液中に滴下又は混合する方法が挙げられる。

この際に用いられる触媒としては特に限定されず、例えば、トリエチルアミン、トリプロミルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルラウリルアミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。また、必要に応じて、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2, 3-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の重合禁止剤を用いてもよい。

[0093] 上記製造方法に従い、上記変性により生じた側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体にエポキシ化合物を反応させた場合には、式(2c)及



び(2d)に示される構造単位が形成される。

- [0094] 側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体に上記イソシアネート化合物やエポキシ化合物、ラクトン化合物、アルコール化合物等を反応させる際には、(メタ)アクリル共重合体中に含まれる水酸基のうち0〜100モル%に相当する量を反応させることができるが、好ましい下限は10モル%である。10モル%未満では、水酸基が多量に残存するため、樹脂の極性が高くなり、特に架橋モノマーとしてカプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物を含有するものを用いた場合に十分な相溶性が得られないことがある。
- [0095] また、側鎖に水酸基及びカルボキシル基を有する(メタ)アクリル共重合体に上記イソシアネート化合物やエポキシ化合物、ラクトン化合物、アルコール化合物等を反応させる際には、(メタ)アクリル共重合体中に含まれるカルボキシル基のうち、0〜90モル%に相当する量を反応させることができる。90モル%を超えると、残存するカルボキシル基の量が少なくなりすぎるため、アルカリ可溶性が損なわれ、現像性が低下することがある。
- [0096] 上記式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)及び(1e)中のa、b、c、d、eは各成分のモル比率(%)を表し、 $a+b+c+d+e=100$ とすると、a、b及びdの下限は0%、上限は90%である。また、cの下限は5%、上限は50%である。また、eの下限は5%、上限は60%である。cの下限は5%、上限は50%であるが、5%未満、即ち、カルボキシル基含有の構造単位のモル比率が5%未満であると、アルカリ可溶性を付与することが困難であり、50%を超えると、現像時の膨潤が著しく、パターン形成が困難となる。また、eの好ましい下限は5%、好ましい上限は60%であるが、5%未満であるとアルカリ可溶性樹脂の架橋構造への取り込みが不十分となり、圧縮変形からの回復率の向上効果が得られず、60%を超えると、架橋構造の架橋密度が高くなり、柔軟な特性が損なわれる。
- [0097] 上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)としては、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物と、ブロックイソシアネート基含有不飽和化合物とを含有する共重合体(A2)も好適である。このような構造を有する共重合体(A2)を含有する本発明のカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を用いて製造したカ

ラムスパーサは、弾性に優れ、圧縮変形からの回復率に優れたものとなり、製造した表示素子には重力不良が生じることがない。この理由は、明確ではないが、以下の通りであると考えられる。

即ち、カラムスパーサを製造する際のポストバーク工程において、アルカリ可溶性高分子化合物中のブロックイソシアネート基、カルボキシル基(及び水酸基)が反応することで、アルカリ可溶性高分子化合物の可塑剂的な挙動が抑制され、製造するカラムスパーサの圧縮変形における塑性変形が抑えられるためと考えられる。

[0098] 上記共重合体(A2)中の不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物としては特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；2-スクシニルオキシエチルメタクリレート、2-マレオイルオキシエチルメタクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチルメタクリレート等のカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体、及び、これらの無水物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチルメタクリレートが好適である。

[0099] 上記共重合体(A2)における上記不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物の構成比率としては特に限定されないが、好ましい下限は10重量%、好ましい上限は40重量%である。10重量%未満であると、本発明のカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物にアルカリ可溶性を付与することが困難となり、40重量%を超えると、カラムスパーサを製造する際の現像時における膨潤が著しくカラムスパーサのパターンの形成が困難となることがある。より好ましい下限は15重量%、より好ましい上限は30重量%である。

[0100] また、上記共重合体(A2)中のブロックイソシアネート基含有不飽和化合物としては特に限定されず、例えば、イソシアネートを活性メチレン系、オキシム系、ラクタム系、アルコール系等のブロック剤化合物によりブロック化することにより得られるものが挙げられる。具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル等が挙げられ、このブロックイソシアネート基含有不飽和化合物の市販品としては、昭和電工社製の「カレンズMOI-BM」等が挙げられる。

- [0101] 上記共重合体(A2)における上記ブロックイソシアネート基含有不飽和化合物の構成比率としては特に限定されないが、好ましい下限は2重量%、好ましい上限は90重量%である。2重量%未満であると、アルカリ可溶性高分子化合物の架橋が不十分となり、カラムスペーサの塑性変形が大きく、製造する液晶表示素子に重力不良が発生し易くなる。90重量%を超えると、相対的に不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物の含有量が低下するので、アルカリ可溶性を付与することが困難となる。より好ましい下限は5重量%、より好ましい上限は85重量%である。
- [0102] 上記共重合体(A2)は、更に、水酸基含有不飽和化合物を含有する共重合体であることが好ましい。水酸基が導入されることにより、ブロックイソシアネート基との架橋反応効率が向上するとともに、アルカリ現像時の溶解性を調整することができる。
- [0103] 上記共重合体(A2)中の水酸基含有不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアシルエステル等が挙げられる。
- [0104] 上記共重合体(A2)における上記水酸基含有不飽和化合物の構成比率としては特に限定されないが、好ましい上限は40重量%である。40重量%を超えると、アルカリ現像におけるパターンへの防潤が著しく、パターンの解像度が低下するとともにパターンの流失等の欠陥が発生し易くなる。より好ましい30重量%である。
- [0105] 更に、上記共重合体(A2)は、上記不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物、ブロックイソシアネート基含有不飽和化合物、並びに、水酸基含有不飽和化合物以外の重合性不飽和化合物由来の構造単位が含有された共重合体であってもよい。

上記重合性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボロニル等の(メタ)アクリル酸環状アルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ク

ロロスチレン等の芳香族ビニル系単量体;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシア  
ン化ビニル化合物;フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド、ナフチルマレイミド、オー  
クロフェニルマレイミド等の芳香族置換マレイミド;メチルマレイミド、エチルマレイミド、  
プロピルマレイミド、イソプロピルマレイミド等のアルキル置換マレイミド等が挙げられ  
る。

- [0106] 上記共重合体(A2)の重量平均分子量としては特に限定されないが、好ましい下限  
は3000、好ましい上限は10万である。3000未満であると、本発明のカラムスペーサ  
用硬化性樹脂組成物を用いてカラムスペーサを製造する際の現像性が低下する場  
合があり、10万を超えると、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いて  
カラムスペーサを製造する際の解像度が低下することがある。より好ましい下限は50  
00、より好ましい上限は5万である。
- [0107] 上記共重合体(A2)を製造する方法としては特に限定されず、例えば、ラジカル重合  
開始剤及び必要に応じて分子量調節剤を用いて、塊状重合、溶液重合、懸濁重合  
、分散重合、乳化重合等の従来公知の方法により重合する方法が挙げられる。なか  
でも、溶液重合が好適である。
- [0108] 溶液重合法により上記共重合体(A2)を製造する場合、使用する溶媒としては、例え  
ば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリコール等の脂肪族アルコール類;  
セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類;カルビトール、ブチルカルビトール  
等のカルビトール類;酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール、プロピレングリコールモノメ  
チルエーテルアセテート等のエステル類;ジエチレングリコールジメチルエーテル等  
のエーテル類;テトラヒドロフラン等の環状エーテル、シクロヘキサノン、メチルエチル  
ケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類;ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムア  
ミド等の極性を有する有機溶剤等を用いることができる。
- [0109] また、懸濁重合、分散重合、乳化重合等の非水系の分散重合により上記共重合体(  
A2)を製造する場合、使用する媒体としては、例えば、ベンゼン、トルエン、ヘキサ  
ン、シクロヘキサノン等の液状の炭化水素や、その他の非極性の有機溶剤等を用いるこ  
とができる。
- [0110] 上記共重合体(A2)を製造する場合に用いるラジカル重合開始剤としては特に限定

されず、例えば、過酸化物、アゾ開始剤等の従来公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。

上記ラジカル重合開始剤の使用量としては、例えば、上記共重合体(A2)の全単量体成分100重量部に対して好ましい下限は0.001重量部、好ましい上限は5.0重量部であり、より好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は3.0重量部である。

[0111] 上記分子量調節剤としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、メルカプタン系の連鎖移動剤等が挙げられる。なかでも、炭素数8以上の長鎖アルキルメルカプタンが、臭気や着色の少なさの点で好ましい。

[0112] 上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)としては、側鎖にエポキシ基を有するアルカリ可溶(メタ)アクリル共重合体(A3)も好適である。このような共重合体(A3)としては、例えば、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有不飽和化合物、及び、これら以外のその他の不飽和化合物の共重合体(A3-1)が挙げられる。

[0113] 上記不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物としては特に限定されず、例えば、共重合体(A2)で用いられるものと同様のものが挙げられる。

上記共重合体(A3-1)に占める上記不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物の量としては特に限定されないが、好ましい下限は5重量%、好ましい上限は40重量%である。5重量%未満であると、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、40重量%を超えると、アルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。より好ましい下限は10重量%であり、より好ましい上限は30重量%である。

[0114] 上記エポキシ既含有不飽和化合物としては特に限定されず、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。なかでも、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル

、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル及び*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテルは、共重合反応性及び得られるカラムスペーサの強度を高める点から好ましく用いられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0115] 上記共重合体(A3-1)に占めるエポキシ基含有不飽和化合物の量としては特に限定されないが、好ましい下限は10重量%、好ましい上限は70重量%である。10重量%未満であると、得られるカラムスペーサの強度が低下する傾向にあり、70重量%を超えると、共重合体(A3-1)の保存安定性が低下する傾向にある。より好ましい下限は20重量%、より好ましい上限は60重量%である。
- [0116] 上記共重合体(A3-1)における他の不飽和化合物としては特に限定されず、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等のメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等のアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。なかでも、スチレン、*t*-ブチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、*p*-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1, 3-ブタジエン等が共重合反応性及びアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好適である。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0117] 上記共重合体(A3-1)に占める上記その他の不飽和化合物の量としては特に限定されないが、好ましい下限は10重量%、好ましい上限は70重量%である。10重量%未満であると、共重合体(A3-1)の保存安定性が低下する傾向にあり、70重量%を超えると、共重合体(A3-1)がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる。より好ましい下限は20重量%、より好ましい上限は50重量%である。
- [0118] 上記共重合体(A3-1)は、上記不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有不飽和化合物、及び、これら以外のその他の不飽和化合物を、従来公知のラジカル重合開始剤とともに溶剤中で共重合することで得ることができる。
- [0119] 上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)としては特に限定されず、例えば、2官能以上の(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。  
なお、本明細書において、(メタ)アクリレート化合物とは、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物を意味する。
- [0120] 上記2官能以上の(メタ)アクリレート化合物としては特に限定されず、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能モノマー；ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレートジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の3官能モノマー；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(メタ)テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の4官能以上のモノマー等が挙げられる。また、多官能のエポキシ(メタ)アクリレート化合物、ウレタン(メタ)アクリレート化合物等も好適に用いることができる。更に、これらの多官能(メタ)アクリレートを変性したものも用いることができる。

これらの(メタ)アクリレート化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0121] 上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)としては、なかでも、カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)が好適である。

本発明者らは、鋭意検討の結果、レジスト用の硬化性樹脂組成物において、架橋モノマーとしてカプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物を用いた場合には、特に圧縮変形からの高い回復性を有するとともに、柔軟で低弾性率であるカラムスペーサが得られることを見出し、このようなカラムスペーサによれば加熱時の液晶の膨張による「重力不良」と、低温時の液晶の収縮による「低温発泡」とを同時に抑制可能であることを見出した。これは、架橋モノマーとしてカプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物を用いることにより、塑性変形を抑えるための高度な架橋構造の中に柔軟性を与える直鎖構造が適度に形成されたためと考えられる。

- [0122] なお、本明細書において(メタ)アクリレート化合物をカプロラクトン変性するとは、(メタ)アクリレート化合物のアルコール由来部位と(メタ)アクリロイルオキシ基の間に、カプロラクTONの開環体又は開環重合体を導入することを意味し、また、(メタ)アクリレート化合物のカプロラクTON変性体とは、このようなカプロラクTON変性が施された(メタ)アクリレート化合物を意味する。

- [0123] (メタ)アクリレート化合物をカプロラクTON変性する具体的な方法としては特に限定されず、例えば、触媒の存在下に高温でアルコールとカプロラクTONとを反応させ、カプロラクTON変性アルコールを合成した後に、該カプロラクTON変性アルコールと(メタ)アクリル酸とを酸性触媒の存在下、脱水溶媒を使用してエステル化反応させる方法；(メタ)アクリル酸とカプロラクTONとを反応させ、カプロラクTON変性(メタ)アクリル酸を合成した後に、カプロラクTON変性(メタ)アクリル酸とアルコールとをエステル化反応させる方法等が挙げられる。

- [0124] カプロラクTON変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)の変性度としては、ベースとなる3官能以上の(メタ)アクリレート化合物の官能基数を $n$ としたときに、3官能以上の(メタ)アクリレート化合物1モルに対して $0.5n \sim 5n$ モルのカプロラクTONを導入して変性することが好ましい。カプロラクTONの導入量が $0.5n$ モル未満であ



ると、得られるカラムスペーサの柔軟性が不十分となることがあり、5nモルを超えると、露光時に反応性が低下してスペーサのパターニングが困難となることがある。より好ましくは1n〜3nモルである。

- [0125] 上記カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)としては特に限定されないが、3官能では、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン(メタ)アクリレートジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のカプロラクトン変性体が好適であり、4官能以上では、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(メタ)テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のカプロラクトン変性体が好適である。これらのカプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0126] 上記カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)は、上述の方法により(メタ)アクリレート化合物をカプロラクトン変性して用いてもよいし、日本化薬社製の「KAYARAD DPCA-30」、「KAYARAD DPCA-60」、「KAYARAD DPCA-120」(カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)、新中村化学工業社製の「NKエステル AD-TMP-4CL」(カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート)等の市販品を用いてもよい。
- [0127] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物は、柔軟性を損なわない範囲内で、反応性等を調整する目的でカプロラクトン変性されていない多官能(メタ)アクリレート化合物を含有してもよい。
- [0128] 上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)としては、重合性不飽和結合を有しポリエチレングリコール骨格を有する化合物(B2)も好適である。
- 本発明者らは、鋭意検討の結果、このような化合物(B2)を含有するカラムスペーサを硬化性樹脂組成物を用いてなるカラムスペーサによれば加熱時の液晶の膨張による「重力不良」と、低温時の液晶の収縮による「低温発泡」とを同時に抑制可能であることを見出した。これは、ポリエチレングリコール骨格を有する化合物を用いることによ

り、高度な架橋構造により塑性変形を抑えるとともに、ポリエチレングリコール骨格により柔軟性が得られるためと考えられる。

- [0129] 上記化合物(B2)としては特に限定されず、例えば、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート;ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、3官能以上のポリエチレングリコール骨格を有する重合性不飽和結合を有する化合物として、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物のポリエチレングリコール変成体も用いることができる。

なかでも、2以上の重合性不飽和結合を有するものは、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を硬化させてなるカラムスペーサに対する架橋構造に由来する圧縮物性への影響が小さいことから好適である。

- [0130] 上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)としては、カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)と、重合性不飽和結合を有しポリエチレングリコール骨格を有する化合物(B2)を併用してもよい。

カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)と、重合性不飽和結合を有しポリエチレングリコール骨格を有する化合物(B2)を併用することにより、上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)と上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)との相溶性や、圧縮弾性率、現像性等を適宜調節することができる。

また、カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物(B1)と、重合

性不飽和結合を有しポリエチレングリコール骨格を有する化合物(B2)とを併用する際の配合比は任意に設定できる。

[0131] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物における上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)と2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)との配合比としては特に限定されないが、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)100重量部に対する上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)の配合量の好ましい下限は25重量部、好ましい上限は900重量部である。25重量部未満であると、十分に光硬化せずにフォトリソグラフィーによりパターンを形成することができないことがあり、900重量部を超えると、熱硬化後の硬化物が上述の弾性特性を発揮できないことがある。好ましい下限は100重量部、好ましい上限は500重量部である。

[0132] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物は、光反応開始剤を含有する。上記光反応開始剤としては、上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)の種類に応じて適宜選択すればよいが、例えば、上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)として2官能以上の(メタ)アクリレート化合物を用いる場合には、例えば、ベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンジル、チオキサントン及びこれらの誘導体等の従来公知の光反応開始剤を用いることができる。具体的には、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ミヒラーケトン、(4-(メチルフェニルチオ)フェニル)フェイルメタノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。これらの光反応開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0133] 本発明のカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物における上記光重合開始剤の配合量としては、上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)100重量部に対して好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が50重量部である。0.01重量部未満であると、光硬化しないことがあり、50重量部を超えると、フォトリソグラフィにおいてアルカリ現像できないことがある。より好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は20重量部である。

[0134] 本発明のカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物は、更に、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物と架橋反応可能な官能基を有する熱架橋剤(C)を含有することが好ましい。このような熱架橋剤(C)を含有することにより、光照射して活性化した光反応開始剤により上記2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)を架橋してフォトリソグラフィによりパターンを形成した後、更に、加熱すれば、上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)と熱架橋剤(C)とが反応してより強固な架橋が施され、優れた弾性と圧縮変形からの回復率とを有する硬化物が得られる。

とりわけ、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)として側鎖に重合性官能基を有しないものを用いる場合には必須の構成となる。

[0135] 上記熱架橋剤(C)としては特に限定されないが、例えば、2以上のブロックイソシアネート基を有する熱架橋剤(C1)が好適である。

上記2以上のブロックイソシアネート基を有する熱架橋剤(C1)としては特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及び、これらのオリゴマーからなる多官能イソシアネートを、活性メチレン系、オキシム系、ラクタム系、アルコール系等のブロック剤化合物によりブロック化することにより得られるものが挙げられる。これらの熱架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

このような2以上のブロックイソシアネート基を有する熱架橋剤のうち市販されているものとしては、例えば、デュラネート17B-60PX、デュラネートE-402-B80T(以上、

旭化成ケミカルズ社製)等が挙げられる。

- [0136] 上記熱架橋剤(C)としては、2以上のエポキシ基を有する熱架橋剤(C2)も好適に用いることができる。

上記2以上のエポキシ基を有する熱架橋剤(C2)としては特に限定されず、例えば、エピクロルヒドリンとビスフェノールF、ビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のノボラックとの縮合生成物、環状脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、グリシジリアミン系エポキシ化合物、グリシジルメタクリレート(共)重合によって得られるエポキシ化合物等が挙げられる。

上記エポキシ基を有する熱架橋剤(C2)の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート801、802、807、815、827、828、152、154、180S65、旭電化工業社製のアデカレジンEP-4100、EP-4340等が挙げられる。

これらの熱架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

- [0137] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物における上記熱架橋剤(C)の配合量としては、上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)100重量部に対して好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が50重量部である。0.01重量部未満であると、十分に熱硬化しないことがあり、50重量部を超えると、得られる硬化物の架橋度が高くなりすぎて上述の弾性特性を満たさないことがある。より好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は20重量部である。

- [0138] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物は、更に、酸素による反応障害を軽減するために反応助剤を含有してもよい。このような反応助剤と水素引き抜き型の光反応開始剤とを併用することにより光照射したときの硬化速度を向上させることができる。

上記反応助剤としては特に限定されず、例えば、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンテトラミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等のアミン系、トリ-n-ブチルホスフィン等のホスフィン系、s-ベンジルイソチウロニウム-p-トルエンスルフィネート等のスルホン系のもの等が挙げられる。これらの反応助剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0139] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物は、粘度を調整するために希釈剤に

より希釈してもよい。上記希釈剤としては、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物との相溶性、塗工方法、乾燥時の膜均一性、乾燥効率等を考慮して選択すればよく特に限定されないが、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物をスピコーター、スリットコーターを用いて塗工する場合には、例えば、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、エチルセルソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、イソプロピルアルコール等の有機溶媒が好適である。これらの希釈剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0140] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、基板との密着性を向上するためにシランカップリング剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。
- [0141] 本発明のカラムスペーサ硬化性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(A)、2官能以上の不飽和結合を有する化合物(B)、光反応開始剤、及び、必要に応じて使用する熱架橋剤(C)や希釈剤等を従来公知の方法により混合する方法が挙げられる。
- [0142] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いてカラムスペーサを製造する方法を説明する。
- 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いてカラムスペーサを製造する場合には、まず、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を所定の厚さになるように基板上に塗工して被膜を形成させる。塗工の方法としては特に限定されず、例えば、スピコート、スリットコート、スプレーコート、ディップコート、バーコート等の従来公知の塗工法を用いることができる。
- [0143] 次いで、得られた被膜上に、所定のパターンが形成されたマスクを介して、紫外線等の活性光線を照射する。これにより、光照射部においては、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物中に含まれる架橋成分と光反応開始剤とが反応して光硬化する。これをアルカリ現像すれば、基板上に光硬化したカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物からなる所定のパターンが得られる。本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物が2以上のブロックイソシアネート基を有する化合物等の熱架橋剤を含有する場合には、更に加熱して架橋反応を進める。

- [0144] 本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いてカラムスペーサは、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサとして用いたときに、重力不良による色ムラや低温発泡等が発生することがなく、耐久性に優れた液晶表示素子とすることができる。

本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いてなるカラムスペーサもまた、本発明の1つである。

本発明のカラムスペーサを用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

#### 発明の効果

- [0145] 本発明によれば、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサとして用いたときに、重力不良による色ムラや低温発泡等が発生することがなく、耐久性に優れた液晶表示素子とすることができるカラムスペーサ、該カラムスペーサを用いた液晶表示素子、及び、該カラムスペーサを製造することができるカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物は、基板上に突起を設けその突起によって液晶の配向を制御するVAモードタイプ等の液晶表示素子の突起用樹脂としても用いることができる。その際、カラムスペーサを製造するフォトリソ工程と同時に液晶配向用突起を形成することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0146] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### [0147] (実験例1)

##### (1) 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の合成

冷却管、攪拌機を備えた3Lのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)60重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル3重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて70℃に昇温した後、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル12重量部、メタクリル酸8重量部、メタクリル酸n-ブチル14重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル4重量部、n-ドデシルメルカプタン1重量部を、5時間かけて連続的に滴下供給した。その後、1時間70℃を保持した後、温度を

90℃に昇温し、3時間重合を継続して原料重合体を得た。

- [0148] 次に、得られた原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工社製、「カレンズMOI」)5重量部、ラウリン酸ジブチル錫0.01重量部を加え、50℃で加熱攪拌して反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物溶液を得た。

反応の進行は赤外線吸収スペクトル(IR)によりモニターしつつ、 $2200\text{cm}^{-1}$ のイソシアネート基によるピークが消失した時点まで反応させた。

- [0149] 得られた共重合体溶液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により分子量を測定したところ、共重合体の重量平均分子量(Mw)は15,000であった。

- [0150] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られた反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル AD-TMP-4CL」)80重量部、光反応開始剤としてイルガキュアー907(チバスペシャリティケミカルズ社製)5重量部、及び、KAYACURE DETX-S(日本化薬社製)5重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、「デュラネート17B-60 PX」)8重量部を混合し、更に、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を加えて混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

- [0151] (実験例2)

実験例1で得られた反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物溶液50重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)60重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)6重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル100重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例1と同様にして液晶表示素子を製造した。

- [0152] (実験例3)

側鎖にアクリル基とカルボキシル基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体としてサイクロマーP ACA250(ダイセル化学社製)90重量部(固形分40重量部)



、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、KAY ARAD DPCA-120)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル130重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

[0153] 透明導電膜が形成されたガラス基板上に得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、80℃、3分間乾燥して塗膜を得た。得られた塗膜に、30  $\mu$ m角のドットパターンマスクを介して200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、0.04%KOH溶液により60秒間現像し、純水にて30秒間洗浄してカラムスペーサのパターンを形成した。220℃、1時間のベーキング処理を行った後、カラムスペーサの断面積は30  $\mu$ m×30  $\mu$ m(900  $\mu$ m<sup>2</sup>)、高さは4.5  $\mu$ mであった。

[0154] 得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板上に、シール剤(積水化学工業社製)を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チソ社製、JC-5 004LA)の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を50mW/cm<sup>2</sup>で60秒照射した。その後、液晶アニールを120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

[0155] (実験例4)

側鎖にアクリル基とカルボキシ基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体としてサイクロマーP ACA230AA(ダイセル化学社製)75重量部(固形分40重量部)、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステルAD-TMP-4CL)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル145重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例3と同様の方法により、カラムスペーサ及び液晶表示素子を得た。

[0156] (実験例5)

(1)ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物によるカルボキシル基含有アクリル共重合体の変性

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた内容積3Lのセパラブルフラスコに、アルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体としてサイクロマーP(ダイセル化学社製、ACA-250)1000g、ラウリン酸ジブチル錫0.5g、ヒドロキノン0.05g、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル500gを仕込み、40℃に昇温した後、2-メタクロイルエチルイソシアネート94.6g(サイクロマーP中の水酸基のうち50モル%に相当)を2時間かけて滴下し、更に40℃で3時間熟成した。

得られた反応溶液の固形分は35重量%、樹脂酸価は60mgKOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で11500であった。

[0157] (2)光硬化性樹脂組成物の調製

得られた反応溶液100重量部に対し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、KAYARAD DPCA-120)80重量部、光重合開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネート E-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0158] (3)カラムスペーサの形成

透明導電膜が形成されたガラス基板上に得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物をスピコートにより塗布し、100℃、2分間乾燥して塗膜を得た。得られた塗膜に20  $\mu\text{m}$ 角のドットパターンマスクを介して150mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、0.04%KOH水溶液により90秒現像し、純水にて30秒洗浄することによりカラムスペーサのパターンを形成した。220℃で30分間のベーキング処理を行った後、カラムスペーサの断面積は20  $\mu\text{m}$ ×20  $\mu\text{m}$ (400  $\mu\text{m}^2$ )、高さは3.0  $\mu\text{m}$ であった。

[0159] (4)液晶表示素子の製造

得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板上に、シール剤(積水化学工業社製)を長方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布した。次いで、液晶(チソソ社製、JC-5004LA)の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラ

ス基板を重ね合わせてシール部に高圧水銀ランプを用いて紫外線を $50\text{mW}/\text{cm}^2$ で60秒照射した。その後、液晶アニールを $120^\circ\text{C}$ で1時間行うことにより熱硬化させ、液晶表示素子を製造した。

[0160] (実験例6)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた内容積3Lのセパラブルフラスコに、アルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体としてサイクロマーP(ダイセル化学社製、ACA-250)1000g、 $\alpha$ -オレフィンエポキシド(ダイセル化学社製、AOE-X24)58.0g(サイクロマーP中のカルボン酸基のうち50モル%に相当)、トリフェニルホスフィン0.5g、ヒドロキノン0.05g、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル500gを仕込み、 $100^\circ\text{C}$ で10時間反応させた。

得られた反応溶液の固形分は33.5%、樹脂酸価は $42\text{mgKOH}/\text{g}$ 、重量平均分子量はポリスチレン換算で11600であった。

その後、得られた反応溶液を用いた以外は実験例5と同様の方法により、カラムスペーサ及び液晶表示素子を得た。

[0161] (実験例7)

(1) アルカリ可溶性高分子化合物の合成

冷却管、攪拌機を備えた3Lのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)60重量部、2,2-アゾビス(2,4-ジメチル)バレロニトリル3重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて $70^\circ\text{C}$ に昇温した後、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸10重量部、 $n$ -ブチルメタクリレート15重量部、メチルメタクリレート15重量部、 $n$ -ドデシルメルカプタン1重量部を、5時間かけて連続的に滴下供給した。その後、1時間 $70^\circ\text{C}$ を保持した後、温度を $90^\circ\text{C}$ に昇温し、3時間重合を継続してアルカリ可溶性高分子化合物溶液を得た。

[0162] 得られた共重合体溶液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により分子量を測定したところ、共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )は14,000であった。

[0163] (2) カラムスペーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液50重量部、カプロラクトン変性ジペンタ

エリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)60重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)6重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル100重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例1と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0164] (実験例8)

実験例1で得られた反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物溶液50重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社化学社製、「ライトアクリレートDPE-6A」)60重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)6重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル100重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例1と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0165] (実験例9)

実験例5で得られた反応溶液100重量部に対し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社化学社製、DPHA)80重量部、光重合開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合した。その後、実験例5と同様の方法により、カラムスペーサ及び液晶表示素子を得た。

[0166] (評価)

実験例1〜9で得られたカラムスペーサ及び液晶表示素子について以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

[0167] (1) カラムスペーサの評価

(1-1) 25℃における15%圧縮時の弾性係数及び回復率の測定

温度25℃に調整した室内において、カラムスペーサを10mN/sの荷重印加速度で圧縮し、初期高さ $H_0$ の85%に相当する高さになるまで圧縮した。ここで10mNの荷重を印加した際のカラムスペーサ高さを $H_1$ 、 $H_0$ の85%に相当するカラムスペーサ高

さを $H_2$ 、 $H_2$ に達した時点での荷重を $F$ とした。次いで、この荷重 $F$ を5秒間保持し、定荷重での変形を与えた後、10mN/秒の荷重印加速度で負荷を取り除き弾性回復によるカラムスペーサ高さの回復変形を測定した。この間の圧縮変形が最大となった時点のカラムスペーサ高さを $H_3$ とし、カラムスペーサの変形を回復する過程における10mNの荷重印可時のカラムスペーサ高さを $H_4$ とした。得られた各値を用いて、上記式(2)及び上記式(4)により15%圧縮時の弾性係数及び15%圧縮変形したときの回復率を算出した。

[0168] (1-2) 60℃及び120℃における15%圧縮時の弾性係数の測定

温度60℃及び120℃に設定した加熱ステージ上において、カラムスペーサを10mN/sの荷重印加速度で圧縮し、初期高さ $H_0$ の85%に相当する高さになるまで圧縮した。ここで10mNの荷重を印加し、 $H_0$ の85%に相当するカラムスペーサ高さを $H_1$ 、 $H_1$ に達した時点での荷重を $F$ とした。得られた各値を用いて、上記式(2)により15%圧縮時の圧縮弾性係数 $E$ を算出した。

[0169] (1-3) 25℃繰り返し圧縮試験後の弾性係数の変化率の測定

温度25℃に調整した室内において、カラムスペーサを10mN/sの荷重印加速度で圧縮し、初期高さ $H_0$ の85%に相当する高さになるまで圧縮し、この時点での荷重( $F$ )を5秒間保持して定荷重の変形を与えた後、10mN/秒の荷重印加速度で負荷を取り除く圧縮試験を行い、上記式(2)により1回目の圧縮時における弾性係数 $E_1$ を算出した。その後、同一のカラムスペーサに対して同様の圧縮試験を繰り返し行い、5回目の圧縮時における弾性係数 $E_5$ を算出し、弾性係数の変化率を上記式(3)により算出した。

[0170] (1-4) P値( $\{(E_{120} - E_{25}) / E_{25}\} \times 100$ )の測定

25℃に調整した室内において、カラムスペーサを10mN/sの荷重印加速度で圧縮し、初期高さ $H_0$ の85%に相当する高さになるまで圧縮した。ここで、 $H_0$ の85%に相当するカラムスペーサ高さを $H_1$ 、 $H_1$ に達した時点での荷重を $F$ とした。得られた各値を用いて、上記式(2)により15%圧縮時の初期圧縮弾性係数 $E_{25}$ を算出した。一方、120℃で15%圧縮を行い、いったん元の状態に戻した後、更に25℃に調整した室内において15%圧縮を行い、 $E_{25}$ と同様にして圧縮弾性係数 $E_{120}$ を算出した。

求めた $E_{25}$ 、 $E_{120}$ をもとに下記式(12)によりP値を求めた。

$$P = \{ (E_{120} - E_{25}) / E_{25} \} \times 100 \quad (12)$$

[0171] (1-5)線膨張係数の測定

実験例で得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板を、加熱・冷却が可能なステージ上に載置し、25℃から100℃までの昇温過程において、ガラス基板の表面温度が25℃、40℃、60℃、80℃及び100℃の各温度でのカラムスペーサの高さを原子間力顕微鏡で測定し、更に、100℃から25℃までの降温過程において、ガラス基板の表面温度が80℃、60℃、40℃及び25℃の各温度でのカラムスペーサの高さを再び測定し、全測定点の近似直線の温度に対する傾きからカラムスペーサの高さ方向における線膨張係数を求めた。

[0172] (1-6)解像性の評価

光学顕微鏡により、カラムスペーサパターンのエッジのシャープさ、および、パターン表面の荒れを観察し、以下の基準で評価した。

○:実用上十分にシャープ

◎:極めてシャープ

[0173] (2)液晶表示素子の評価

液晶表示素子を点灯表示し、セルギャップの均一性を表示画面を目視にて観察して、以下の基準により評価した。

また、液晶表示素子を垂直に立てた状態で、60℃の条件下にて2日間放置した。放置後、クロスニコル間に液晶表示素子を設置し、目視により表示画像を観察して、重力不良の発生について以下の基準により評価した。

更に、液晶表示素子を0℃の条件下にて24時間放置した後、クロスニコル間に液晶表示素子を設置し、目視により観察して、低温発泡の発生について以下の基準により評価した。

セルギャップの評価

○:均一

×:色ムラあり

重力不良の評価

○:均一

×:色ムラあり

低温発泡の評価

○:発泡なし

×:発泡あり

[0174] [表1]

	カラムスペース							液晶表示素子			
	25°C15%圧縮変形時		60°C15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	120°C15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	25°C繰り返 し圧縮後の 弾性係数の 変化率(%)	P値	線膨張係数 ( $\times 10^{-4}$ )	解像性	ギャップ	重力不良	低温発泡
	弾性係数 (GPa)	回復率 (%)									
実験例1	0.65	71.5	0.37	0.26	3.7	6.2	$2.7 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例2	0.51	65.3	0.29	0.20	2.8	7.8	$3.2 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例3	0.40	78.0	0.23	0.16	5.0	7.5	$3.7 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例4	0.70	82.1	0.40	0.28	4.1	5.7	$2.5 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例5	0.42	70.5	0.24	0.17	2.2	4.8	$3.6 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例6	0.72	72.2	0.41	0.29	4.2	6.9	$2.5 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例7	0.50	39.2	0.29	0.20	10.0	12.0	$3.2 \times 10^{-4}$	○	○	×	○
実験例8	2.00	92.0	1.09	0.75	12.7	14.0	$4.2 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例9	1.68	91.0	0.92	0.63	10.6	12.5	$7.8 \times 10^{-5}$	○	○	×	×



## [0175] (実験例10)

## (1) アルカリ可溶性高分子化合物の重合

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸10重量部、(メタ)アクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル(昭和電工社製、「カレンズMOI-BM」)10重量部、メタクリル酸n-ブチル14重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル6重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、及び、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下した。

その後、90℃にて30分間保持した後、温度を105℃に昇温し、3時間重合を継続し、アルカリ可溶性高分子化合物溶液を得た。

得られたアルカリ可溶性高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)は約20000であった。

## [0176] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ペンタエリスリールヘキサアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)10重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

## [0177] (3) カラムスぺーサの作製

透明導電膜が形成されたガラス基板上に得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、80℃、3分間乾燥して塗膜を得た。得られた塗膜に、30  $\mu\text{m}$ 角のドットパターンマスクを介して200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、0.04% KOH溶液により60秒間現像し、純水にて30秒間洗浄してカラムスぺーサのパターンを形成した。220℃、1時間のベーキング処理を行った後、カラムスぺーサの断面積は30  $\mu\text{m}$  × 30  $\mu\text{m}$  (900  $\mu\text{m}^2$ )、高さは4.5  $\mu\text{m}$ であった。

## [0178] (4) 液晶表示素子の製造

得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板上に、シール剤(積水化学工業社製)を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、「JC-5004LA」)の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50\text{mW}/\text{cm}^2$ で60秒照射した。その後、液晶アニールを $120^\circ\text{C}$ にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

[0179] (実験例11)

(1) アルカリ可溶性高分子化合物の重合

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて $90^\circ\text{C}$ に昇温した後、メタクリル酸7重量部、(メタ)アクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピルピデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル(昭和電工社製、「カレンズMOI-BM」)10重量部、メタクリル酸メチル3重量部、メタクリル酸n-ブチル14重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル6重量部、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、及び、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下供給した。

その後、 $90^\circ\text{C}$ にて30分間を保持した後、温度を $105^\circ\text{C}$ に昇温し、3時間重合を継続してアルカリ可溶性高分子化合物溶液を得た。

得られたアルカリ可溶性高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)は約22000であった。

[0180] (2) カラムスペーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステル AD-TMP-4CL)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュア-369」)10重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例10と同様にしてカラムスペーサ及び液晶表示素子を作製した。

## [0181] (実験例12)

## (1) アルカリ可溶性高分子化合物の重合

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸10重量部、メタクリル酸メチル10重量部、メタクリル酸n-ブチル14重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル6重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、及び、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下した。

その後、90℃にて30分間保持した後、温度を105℃に昇温し、3時間重合を継続し、アルカリ可溶性高分子化合物溶液を得た。

得られたアルカリ可溶性高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)は約20000であった。

## [0182] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社化学製、「DPE-6A」)80重量部、光反応開始剤としてイルガキュアー907(チバスペシャリティケミカルズ社製)8重量部、並びに、DETX-S(日本化薬製)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例10と同様にしてカラムスぺーサ及び液晶表示素子を作製した。

## [0183] (実験例13)

実験例12で得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)10重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例10と同様にしてカラムスぺーサ及び液晶表示素子を作製した。

## [0184] (実験例14)

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸7重量部、メタクリル酸メチル13重量部、メタクリル酸n-ブチル14重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル6重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下供給した。その後、90℃にて30分間を保持した後、温度を105℃に昇温し、3時間重合を継続してアルカリ可溶性高分子化合物溶液を得た。

得られたアルカリ可溶性高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)は約20000であった。

## [0185] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステル AD-TMP-4CL)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、「イルガキュア-369」)10重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例10と同様にしてカラムスぺーサ及び液晶表示素子を作製した。

## [0186] (評価)

実験例10～14で得られたカラムスぺーサ及び液晶表示素子について、上述と同様の方法により評価を行った。

結果を表2に示した。

## [0187] [表2]

	カラムスペース							液晶表示素子			
	25℃15%圧縮変形時		60℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	120℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	25℃繰り返 し圧縮後の 弾性係数の 変化率(%)	P値	線膨張係数 ( $1/^\circ\text{C}$ )	解像性	ギャップ	重力不良	低温発泡
	弾性係数 (GPa)	回復率 (%)									
実験例10	0.62	71.8	0.35	0.25	3.5	4.8	$2.8 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例11	0.73	65.0	0.42	0.29	4.3	5.5	$2.5 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例12	1.80	55.2	0.98	0.65	11.4	12.8	$6.4 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例13	0.53	42.1	0.30	0.21	13.2	15.1	$3.1 \times 10^{-4}$	○	○	×	○
実験例14	1.75	53.2	0.90	0.61	11.1	13.1	$6.9 \times 10^{-5}$	○	○	×	×

## [0188] (実験例15)

冷却管、攪拌機を備えた3Lのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)60重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて70℃に昇温した後、フラスコ内を攪拌しながらスチレン12重量部、メタクリル酸8重量部、メタクリル酸グリシジル20重量部、n-ドデシルメルカプタン1重量部を、5時間かけて連続的に滴下供給した。その後、1時間70℃を保持した後、温度を90℃に昇温し、3時間重合を継続した。

得られた側鎖にエポキシ基を有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体溶液をサンプリングし、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ウォータース社製、アライアンスGPCシステム)を用いて分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は12,000であった。

## [0189] (2) カラムスペーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られた重合体溶液(1)100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル AD-TMP-4CL」)80重量部、光反応開始剤としてイルガキュア907(チバスペシャリティケミカルズ社製)5重量部、及び、KAYACURE DETX-S(日本化薬社製)5重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、「デュラネート17B-60PX」)8重量部を混合し、更に、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を加えて混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

## [0190] (3) カラムスペーサの製造

透明導電膜が形成されたガラス基板上に、得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物をスピコートにより塗工し、80℃、3分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜に、30  $\mu$ m角のドットパターンマスクを介して200mJ/cm<sup>2</sup>の強度で紫外線を照射した。0.04%KOH溶液により60秒現像した後、純水にて30秒間洗浄して、カラムスペーサのパターンを形成した。次いで、220℃で1時間のベーキングを行った。これにより、断面形状が30  $\mu$ m×30  $\mu$ m(断面積900  $\mu$ m<sup>2</sup>)、高さが5.0  $\mu$ mのカラムスペーサを得た。

## [0191] (4) 液晶表示素子の製造

得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板上に、シール剤(積水化学工業社製)を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50\text{mW}/\text{cm}^2$ で60秒照射した。その後、液晶アニールを $120^\circ\text{C}$ にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

[0192] (実験例16)

実験例15で得られた反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリールテトラアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)100重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル220重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例15と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0193] (実験例17)

実験例15で得られた反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリールテトラアクリレート(共栄社化学社製、ライトアクリレートDPE-6A)100重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)10重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル160重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例15と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0194] (実験例18)

冷却管、攪拌機を備えた3Lのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて $70^\circ\text{C}$ に昇温した後、フラスコ内を攪拌しながらスチレン12重量部、メタクリル酸8重量部、メタクリル酸n-ブチル20重量部、n-ドデシルメルカプタン1重量部を、5時間かけて連続的に滴下供給した。その後、1時間 $70^\circ\text{C}$ を保持した後、温度を $90^\circ\text{C}$ に昇温し、3時間重合を継続した。

得られた側鎖にエポキシ基を有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体溶液をサ

ンプリングし、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ウォーターズ社製、アライアンスGPCシステム)を用いて分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は13,000であった。

[0195] 得られた共重合体溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)100重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル220重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例15と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0196] (評価)

実験例15〜18で得られたカラムスペーサ及び液晶表示素子について、上述と同様の方法により評価を行った。

結果を表3に示した。

[0197] [表3]



	カラムスペース							液晶表示素子			
	25℃15%圧縮変形時		60℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	120℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	25℃繰り返 し圧縮後の 弾性係数の 変化率(%)	P値	線膨張係数 ( $1/^\circ\text{C}$ )	解像性	ギャップ	重力不良	低温発泡
	弾性係数 (GPa)	回復率 (%)									
実験例15	0.68	70.5	0.39	0.27	3.9	5.9	$2.6 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例16	0.53	66.2	0.30	0.21	5.7	7.5	$3.1 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例17	1.82	92.6	1.00	0.69	9.9	11.5	$6.1 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例18	0.40	33.3	0.23	0.16	15.0	15.0	$3.7 \times 10^{-4}$	○	○	×	○

## [0198] (実験例19)

## (1) アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物の重合

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸メチル12重量部、メタクリル酸8重量部、メタクリル酸n-ブチル16重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル4重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、及び、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下した。その後、90℃にて30分間保持した後、温度を105℃に昇温し、3時間重合を継続し、アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液(固形分40重量%)を得た。得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)は約20000であった。

## [0199] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、DPCA-120)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、イルガキュアー907)10重量部、光反応開始剤(日本化薬社製、DETX-S)10重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネート17B-60PX)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

## [0200] (3) カラムスぺーサの作製

透明導電膜が形成されたガラス基板上に得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、80℃、3分間乾燥して塗膜を得た。得られた塗膜に、30  $\mu\text{m}$ 角のドットパターンマスクを介して200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、0.04%KOH溶液により60秒間現像し、純水にて30秒間洗浄してカラムスぺーサのパターンを形成した。220℃、1時間のベーキング処理を行った後、カラムスぺーサの断面積は30  $\mu\text{m}$ ×30  $\mu\text{m}$ (900  $\mu\text{m}^2$ )、高さは4.6  $\mu\text{m}$ であった。

## [0201] (4) 液晶表示素子の製造

得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板上に、シール剤(積水化学工業社製)を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50\text{mW}/\text{cm}^2$ で60秒照射した。その後、液晶アニールを $120^\circ\text{C}$ にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

[0202] (実験例20)

実験例19で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステル AD-TMP-4CL)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様の方法により、カラムスペーサ及び液晶表示素子を得た。

[0203] (実験例21)

実験例19で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬製、DP-CA-120)65重量部、ノナエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学製、9EG-A)15重量部、光反応開始剤としてイルガキュアー907(チバスペシャリティケミカルズ社製)10重量部とDETX-S(日本化薬製)10重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネート17B-60PX)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様にし、カラムスペーサ及び液晶表示素子を作製した。

[0204] (実験例22)

実験例19で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステル AD-TMP-4CL)70重量部、テトラエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学社製、ライトアクリレート4EG-A)10重量部、光反応開始剤(チバスペシヤリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネート17B-60PX)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様にして、カラムスペーサ及び液晶表示素子を作製した。

[0205] (実験例23)

実験例19で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステル AD-TMP-4CL)70重量部、テトラエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学社製、ライトアクリレート4EG-A)10重量部、光反応開始剤(チバスペシヤリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様にして、カラムスペーサ及び液晶表示素子を作製した。

[0206] (実験例24)

(1)アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物の重合

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸メチル12重量部、メタクリル酸8重量部、メタクリル酸n-ブチル16重量部、メタクリル酸ヒドロキシエチル4重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、及び、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下した。その後、90℃にて30分間保持した後、温度を105℃に昇温し、3時間重合を継続し、アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物を得た。

得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて分子量を測定したところ、重量平均分子量 (Mw) は約20000であった。

[0207] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物100重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (共栄社化学社製、DPE-6A) 30重量部、ノナエチレングリコールジアクリレート (共栄社化学社製、9EG-A) 100重量部、光反応開始剤としてイルガキュアー907 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 10重量部とDETX-S (日本化薬製) 10重量部、熱架橋剤 (旭化成ケミカルズ社製、デュラネート17B-60PX) 12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル240重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

[0208] (3) カラムスぺーサの作製

透明導電膜が形成されたガラス基板上に得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物をスピコートにより塗布し、80℃、3分間乾燥して塗膜を得た。得られた塗膜に、30  $\mu\text{m}$  角のドットパターンマスクを介して200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、0.04% KOH溶液により60秒間現像し、純水にて30秒間洗浄してカラムスぺーサのパターンを形成した。220℃、1時間のベーキング処理を行った後、カラムスぺーサの断面積は30  $\mu\text{m}$  × 30  $\mu\text{m}$  (900  $\mu\text{m}^2$ )、高さは4.5  $\mu\text{m}$  であった。

[0209] (4) 液晶表示素子の製造

得られたカラムスぺーサが形成されたガラス基板上に、シール剤 (積水化学工業社製) を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶 (チッソ社製、JC-5004LA) の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を50mW/cm<sup>2</sup>で60秒照射した。その後、液晶アニールを120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

[0210] (実験例25)

実験例24で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物100重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (共栄社化学社製、ライトアクリレートPE-4A)

80重量部、テトラエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学社製、ライトアクリレート4EG-A)140重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)30重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル340重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例24と同様にして、カラムスぺーサ及び液晶表示素子を製造した。

[0211] (実験例26)

(1) アルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物の重合

3L容のセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸メチル13重量部、メタクリル酸7重量部、メタクリル酸n-ブチル14重量部、2-エチルヘキシルアクリレート6重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部を3時間かけて連続的に滴下供給した。その後、90℃にて30分間を保持した後、温度を105℃に昇温し、3時間重合を継続してアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物を得た。

得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)は約18000であった。

[0212] (2) カラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物の調製

得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物100重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステルA-TMPT)50重量部、テトラデカエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学社製、ライトアクリレート14EG-A)100重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)20重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル240重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例24と同様にし

て、カラムスペーサ及び液晶表示素子を製造した。

[0213] (実験例27)

実験例19で調製したアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、DPHA)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュア-907)10重量部、光反応開始剤(日本化薬社製、DETX-S)10重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネート17B-60PX)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様の方法により、カラムスペーサ及び液晶表示素子を得た。

[0214] (実験例28)

実験例19で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュア-369)15重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)8重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様の方法により、カラムスペーサ及び液晶表示素子を得た。

[0215] (実験例29)

実験例19で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬製、DP-CA-120)80重量部、光反応開始剤としてイルガキュア-907(チバスペシャリティケミカルズ社製)10重量部とDETX-S(日本化薬製)10重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例19と同様の方

法により、カラムスパーサ及び液晶表示素子を得た。

[0216] (実験例30)

実験例24で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物100重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社化学製、DPE-6A)130重量部、光反応開始剤としてイルガキュアー907(チバスペシャリティケミカルズ社製)10重量部とDETX-S(日本化薬製)10重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネート17B-60PX)12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル240重量部を混合してカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例24と同様にし、カラムスパーサ及び液晶表示素子を製造した。

[0217] (実験例31)

実験例24で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物100重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(共栄社化学社製、ライトアクリレートPE-4A)220重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)30重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル340重量部を混合してカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例24と同様にし、カラムスパーサ及び液晶表示素子を製造した。

[0218] (実験例32)

実験例24で得られたアルカリ可溶性カルボキシル基含有高分子化合物100重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業社製、NKエステルA-TMPT)160重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー369)20重量部、熱架橋剤(旭化成ケミカルズ社製、デュラネートE-402-B80T)12重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル240重量部を混合してカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られたカラムスパーサ用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実験例24と同様にし、カラムスパーサ及び液晶表示素子を製造した。



## [0219] (評価)

実験例19～32で得られたカラムスペーサ及び液晶表示素子について、上述と同様の方法により評価を行った。

結果を表4に示した。

## [0220] [表4]

	カラムスペース							液晶表示素子			
	25℃15%圧縮変形時		60℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	120℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	25℃繰り返 し圧縮後の 弾性係数の 変化率(%)	P値	線膨張係数 ( $1/^{\circ}\text{C}$ )	解像性	ギャップ	重力不良	低温発泡
	弾性係数 (GPa)	回復率 (%)									
実験例19	0.44	71.3	0.25	0.18	2.3	6.8	$3.5 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例20	0.81	75.3	0.46	0.32	4.8	6.2	$2.2 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例21	0.66	65.3	0.38	0.26	3.8	8.3	$2.7 \times 10^{-4}$	◎	○	○	○
実験例22	0.61	63.3	0.35	0.24	3.5	8.2	$2.8 \times 10^{-4}$	◎	○	○	○
実験例23	0.71	69.5	0.39	0.26	4.1	8.5	$2.5 \times 10^{-4}$	◎	○	○	○
実験例24	0.80	65.3	0.45	0.31	4.7	5.0	$2.3 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例25	0.90	69.8	0.50	0.34	5.4	7.8	$2.0 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例26	0.58	63.5	0.33	0.23	3.3	6.9	$2.9 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例27	1.85	90.5	1.01	0.70	11.7	13.0	$6.0 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例28	1.70	88.3	0.90	0.66	10.7	9.4	$7.5 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例29	0.44	40.8	0.25	0.20	13.6	15.9	$3.5 \times 10^{-4}$	○	○	×	○
実験例30	1.88	93.8	1.03	0.71	11.9	14.4	$5.5 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例31	2.06	88.7	1.10	0.76	13.1	11.7	$3.6 \times 10^{-5}$	○	○	×	×
実験例32	1.75	88.7	0.96	0.65	11.1	11.4	$6.9 \times 10^{-5}$	○	○	×	×

## [0221] (実験例33)

## (1) アルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体の合成

3Lのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル60重量部を仕込み、窒素雰囲気下にて90℃に昇温した後、メタクリル酸メチル10重量部、メタクリル酸8重量部、メタクリル酸n-ブチル22重量部、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチル)バレロニトリル2重量部、n-ドデシルメルカプタン0.8重量部からなる混合物を3時間かけて滴下供給した。その後、90℃で30分保持した後、105℃に昇温し3時間重合を継続して重合体溶液を得た。

## [0222] (2) カラムスペーサ用硬化性樹脂組成物の調製

調製した共重合体溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、「DPCA-120」)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)15重量部、及び、熱架橋剤多官能エポキシ化合物(ジャパンエポキシレジン社製、「エピコート815」)15重量部を混合し、更に、希釈剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を加えて混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製した。

## [0223] (3) カラムスペーサの製造

透明導電膜が形成されたガラス基板上に、得られたカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物をスピコートにより塗工し、80℃、3分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜に、30  $\mu$ m角のドットパターンマスクを介して200mJ/cm<sup>2</sup>の強度で紫外線を照射した。0.04%KOH溶液により60秒現像した後、純水にて30秒間洗浄して、カラムスペーサのパターンを形成した。次いで、220℃で1時間のベーキングを行った。これにより、断面形状が30  $\mu$ m×30  $\mu$ m(断面積900  $\mu$ m<sup>2</sup>)、高さが5.0  $\mu$ mのカラムスペーサを得た。

## [0224] (4) 液晶表示素子の製造

得られたカラムスペーサが形成されたガラス基板上に、シール剤(積水化学工業社製)を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チソ社製、JC-5004LA)の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を50mW/cm<sup>2</sup>で60

秒照射した。その後、液晶アニールを120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

[0225] (実験例34)

実験例33で得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学社製、「NKエステル A D-TMP-4CL」)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)15重量部、熱架橋剤(ジャパンエポキシレジン社製、「エピコート815」)15重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例33と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0226] (実験例35)

実験例33で得られたアルカリ可溶性高分子化合物溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、「KAYARAD DPC A-120」)60重量部、1, 9-ノナエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学社製「ライトアクリレート 9EG-A」)20重量部、光反応開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)15重量部、熱架橋剤(ジャパンエポキシレジン社製、「エピコート815」)15重量部、及び、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例33と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0227] (実験例36)

実験例33で調製した共重合体溶液100重量部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製、「KAYARAD DPCA-120」)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)15重量部、及び、希釈剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を加えて混合してカラムスぺーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例33と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0228] (実験例37)

実験例33で調製した共重合体溶液100重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリ

レート(共栄社化薬社製、「ライトアクリレート DPE-6A」)80重量部、光反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、「イルガキュアー369」)15重量部、熱架橋剤(ジャパンエポキシレジン社製、「エピコート815」)15重量部、及び、希釈剤としてジエチレングリコールジメチルエーテル120重量部を加えて混合してカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を調製し、更に、実験例33と同様にして液晶表示素子を製造した。

[0229] (評価)

実験例33〜37で得られたカラムスペーサ及び液晶表示素子について、上述と同様の方法により評価を行った。

結果を表5に示した。

[0230] [表5]

	カラムスベーター							液晶表示素子			
	25℃15%圧縮変形時		60℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	120℃15% 圧縮変形時 弾性係数 (GPa)	25℃繰り返 し圧縮後の 弾性係数の 変化率(%)	P値	線膨張係数 ( $1/^\circ\text{C}$ )	解像性	ギャップ	重力不良	低温発泡
	弾性係数 (GPa)	回復率 (%)									
実験例33	0.49	68.8	0.28	0.20	4.1	6.1	$3.3 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例34	0.63	70.8	0.36	0.25	3.6	6.3	$2.8 \times 10^{-4}$	○	○	○	○
実験例35	0.44	60.2	0.25	0.18	4.5	6.8	$3.5 \times 10^{-4}$	◎	○	○	○
実験例36	0.46	36.7	0.26	0.18	10.9	15.2	$3.4 \times 10^{-4}$	○	○	×	○
実験例37	1.68	92.1	0.91	0.62	10.6	11.9	$7.8 \times 10^{-5}$	○	○	×	×

### 産業上の利用可能性

- [0231] 本発明によれば、液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのスペーサとして用いたときに、重力不良による色ムラや低温発泡等が発生することがなく、耐久性に優れた液晶表示素子とすることができるカラムスペーサ、該カラムスペーサを用いた液晶表示素子、及び、該カラムスペーサを製造することができるカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] 液晶表示素子において2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのカラムスペーサであって、25℃における15%圧縮時の弾性係数が0.2～1.0GPaであることを特徴とするカラムスペーサ。
- [2] 60℃において15%圧縮したときの弾性係数が0.13～0.65GPaであることを特徴とする請求項1記載のカラムスペーサ。
- [3] 120℃において15%圧縮したときの弾性係数が0.1～0.5GPaであることを特徴とする請求項1記載のカラムスペーサ。
- [4] 25℃で15%圧縮する圧縮試験を繰り返し行ったときに、1回目の圧縮時における弾性係数に対する、5回目の圧縮時における弾性係数の変化率が5%以下であることを特徴とする請求項1記載のカラムスペーサ。
- [5] 25℃で15%圧縮したときの初期圧縮弾性係数 $E_{25}$ と、120℃で15%圧縮した後に25℃で15%圧縮したときの圧縮弾性係数 $E_{120}$ とが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする請求項1記載のカラムスペーサ。  

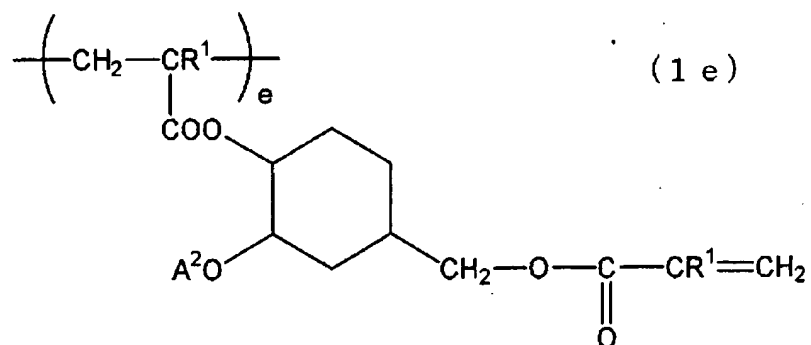
$$\{(E_{120} - E_{25}) / E_{25}\} \times 100 \leq 10 \quad (1)$$
- [6] 25℃において15%圧縮変形したときの回復率が70%以上であることを特徴とする請求項1記載のカラムスペーサ。
- [7] 請求項1、2、3、4、5又は6記載のカラムスペーサを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。
- [8] 液晶表示素子において、2枚のガラス基板の間隙を一定に維持するためのカラムスペーサであって、25～100℃の温度範囲における線膨張係数が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ あることを特徴とするカラムスペーサ。
- [9] 請求項8記載のカラムスペーサを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。
- [10] 液晶表示素子のカラムスペーサを製造するために用いるカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物であって、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物、2官能以上の不飽和結合を有する化合物、及び、光反応開始剤を含有することを特徴とするカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [11] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物100重量部に対する、2官能以



上の不飽和結合を有する化合物の配合量が100〜900重量部であることを特徴とする請求項10記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。

- [12] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、側鎖に(メタ)アクリル基とカルボキシル基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体であることを特徴とする請求項10記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [13] 側鎖に(メタ)アクリル基とカルボキシル基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して上記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合している及び／又は上記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している重合体であることを特徴とする請求項12記載のカラムスペーサ用樹脂組成物。
- [14] 側鎖に(メタ)アクリル基とカルボキシル基とを有するアルカリ可溶性(メタ)アクリル共重合体は、下記式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)及び(1e)で表される構造単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項12記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。

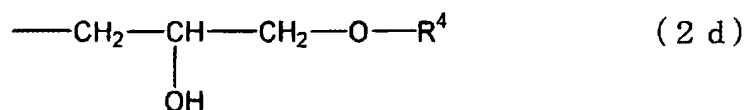
[化1]



式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)及び(1e)中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、水素、下記式(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)を表し、A<sup>1</sup>又はA<sup>2</sup>のいずれか一方が水素である場合、他方は下記式(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)のいずれかである。R<sup>1</sup>は、水素及び／又はメチル基を

表し、 $R^2$ は、アルキル基、フェニル基、アルキル基若しくはアルコキシ基を含むフェニル基、ヒドロキシアルキル基又は脂環式炭化水素を表し、 $R^3$ は、ニトリル基又はフェニル基を表し、 $R^4$ は、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はラジカル重合性基含有脂肪族炭化水素を表す。また、a、b、c、d、eは、各成分のモル比率(%)を表し、 $a+b+c+d+e=100$ とするとき、a、b及びdは0～90、cは5～50、eは5～60である。

[化2]



- [15]  $A^1$ 及び／又は $A^2$ は、式(2b)で表されることを特徴とする請求項14記載のカラムスペース用硬化性樹脂組成物。
- [16]  $A^1$ 及び／又は $A^2$ は、式(2b)で表され、かつ、前記式(2b)中の $R^4$ は、ラジカル重合性基含有脂肪族炭化水素であることを特徴とする請求項14記載のカラムスペース用硬化性樹脂組成物。
- [17]  $A^1$ 及び $A^2$ は、式(2c)又は(2d)で表されることを特徴とする請求項14記載のカラムスペース用硬化性樹脂組成物。
- [18] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物と、ブロックイソシアネート基含有不飽和化合物とを含有する共重合体であることを特徴とする請求項10記載のカラムスペース用硬化性樹脂組成物。

脂組成物。

- [19] 不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物と、ブロックイソシアネート基含有不飽和化合物とを含有する共重合体は、更に、水酸基含有不飽和化合物を含有することを特徴とする請求項18記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [20] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、側鎖にエポキシ基を有するアルカリ可溶(メタ)アクリル共重合体であることを特徴とする請求項10記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [21] 2官能以上の不飽和結合を有する化合物は、カプロラクトン変性された3官能以上の(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項10記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [22] 2官能以上の不飽和結合を有する化合物は、重合性不飽和結合を有しポリエチレングリコール骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項10記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [23] 更に、反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物と架橋反応可能な官能基を有する熱架橋剤を含有することを特徴とする請求項10記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [24] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物と架橋反応可能な官能基を有する熱架橋剤は、2以上のブロックイソシアネート基を有する熱架橋剤であることを特徴とする請求項23記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [25] 反応性官能基を有するアルカリ可溶性高分子化合物と架橋反応可能な官能基を有する熱架橋剤は、2以上のエポキシ基を有する熱架橋剤であることを特徴とする請求項23記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物。
- [26] 請求項10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24又は25記載のカラムスペーサ用硬化性樹脂組成物を用いてなることを特徴とするカラムスペーサ。
- [27] 請求項26記載のカラムスペーサを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> G02F1/1339		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> G02F1/1339		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-106765 A (大日本印刷株式会社) 200 1.04.17&EP 1141063 A	10, 12, 13, 22, 26, 27
A	JP 2001-13506 A (松下電器産業株式会社) 200 1.01.19&EP 1048972 A2	1-27
A	JP 2003-15138 A (凸版印刷株式会社) 2003. 01.15 (ファミリーなし)	1-27
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.06.2005	国際調査報告の発送日 28.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤岡 善行 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2L 9225